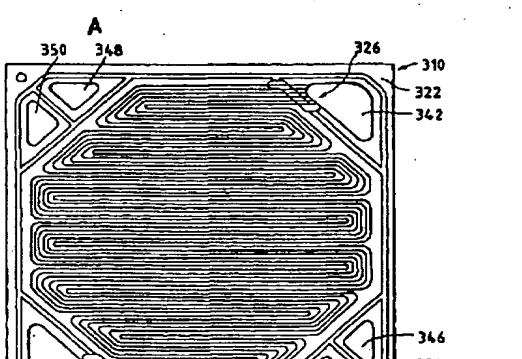
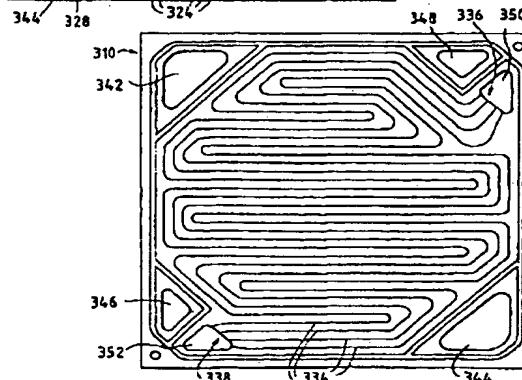


PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) International Patent Classification 7 : H01M 8/04, G01R 31/36 | | A1 | (11) International Publication Number: WO 00/02282 (43) International Publication Date: 13 January 2000 (13.01.00) |
| (21) International Application Number: PCT/CA99/00611 (22) International Filing Date: 2 July 1999 (02.07.99) | | (81) Designated States: AU, CA, DE, GB, JP, US, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Priority Data: 60/091,531 2 July 1998 (02.07.98) US | | Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i> | |
| (71) Applicant (for all designated States except US): BALLARD POWER SYSTEMS INC. [CA/CA]; 9000 Glenlyon Parkway, Burnaby, British Columbia V5J 5J9 (CA). | | | |
| (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): WILKINSON, David, P. [CA/CA]; 1391 Coleman Street, North Vancouver, British Columbia V7R 1W4 (CA). KNIGHTS, Shanna, D. [CA/CA]; #103 – 55 East 10th Avenue, Vancouver, British Columbia V5T 1Y9 (CA). LAURITZEN, Michael, V. [CA/CA]; 4372 Georgia Street, Burnaby, British Columbia V5C 2T8 (CA). | | | |
| (74) Agent: DE KOCK, Elbie, R.; Russell Reyneke, Suite 700 – Two Bentall Centre, 555 Burrard Street, Vancouver, British Columbia V7X 1M8 (CA). | | | |
| (54) Title: SENSOR CELL FOR AN ELECTROCHEMICAL FUEL CELL STACK | | | |
| (57) Abstract <p>An electrochemical fuel cell stack includes a plurality of fuel cells. At least one of the fuel cells is a sensor cell. The sensor cell has at least one structural dissimilarity with respect to the remaining fuel cells of the plurality. The structural dissimilarity may include, for example, a reduced sensor cell electrochemically active area, reduced electrocatalyst loading, modified anode or cathode flow field, different electrocatalyst composition, or a modified coolant flow field configuration. The sensor cell operates under substantially the same conditions as the remaining cells in the stack. However, in response to a change in a particular stack operating condition, an electrical or thermal response, preferably a voltage change, is induced in the sensor cell which is not simultaneously induced in the remaining fuel cells. Thus, the sensor cell can detect undesirable conditions and its response can be used to initiate corrective action. More than one sensor cell, specific to different types of conditions, may be employed in the stack. In the absence of undesirable conditions, the sensor cell can function as a power-producing fuel cell.</p> | | | |
|   | | | |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-520778
(P2002-520778A)

(43) 公表日 平成14年7月9日(2002.7.9)

(51) Int.Cl.
H 01 M 8/04
8/10

識別記号

F I
H O 1 M 8/04
8/10

テ-マコ-ト (参考)

審查請求 未請求 予備審查請求 有 (全 48 頁)

| | |
|--------------|---|
| (21)出願番号 | 特願2000-558584(P2000-558584) |
| (86) (22)出願日 | 平成11年7月2日(1999.7.2) |
| (85)翻訳文提出日 | 平成13年1月4日(2001.1.4) |
| (86)国際出願番号 | PCT/CA99/00611 |
| (87)国際公開番号 | WO00/02282 |
| (87)国際公開日 | 平成12年1月13日(2000.1.13) |
| (31)優先権主張番号 | 60/091.531 |
| (32)優先日 | 平成10年7月2日(1998.7.2) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |
| (81)指定国 | EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, DE, GB, JP, US |

(71)出願人 パラード パワー システムズ インコーポレイティド
 カナダ国 ブリティッシュ コロンビア
 ブイ 5 ジエイ 5 ジエイ 9, バーナビー,
 グレンリヨン パークウェイ 9000

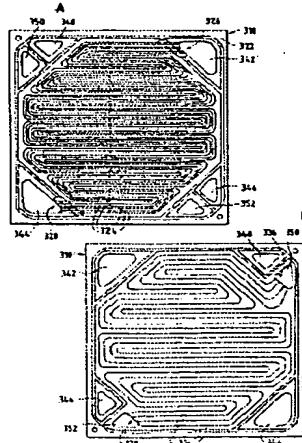
(72)発明者 ウィルキンソン、デビッド、ビー
 カナダ国 ブリティッシュ コロンビア
 ノース パンクーバー、コールマン ストリート 1391

(74)代理人 弁理士 浅村 譲 (外3名)

(54) 【発明の名称】 電気化学的燃料電池スタックのためのセンサー電池

(57) 【要約】

電気化学的燃料電池スタックは、複数の燃料電池を有する。燃料電池の少なくとも一つはセンサー電池である。センサー電池は、複数の残余の燃料電池とは異なった少なくとも一つの構造的相異点を有する。その構造的相異点には、例えば、減少したセンサー電池電気化学的活性領域、減少した電極触媒添加量、修正アノード又はカソード流通領域、異なった電極触媒組成物、又は修正冷却剤流通領域形態が含まれる。センサー電池は、スタック中の残余の電池と実質的に同じ条件下で作動する。しかし、特定のスタック作動条件の変化に呼応して、電気的又は熱的応答、好ましくは電圧変化がセンサー電池に誘発され、それは残余の燃料電池では同時には起きない。従って、センサー電池は望ましくない条件を検出することができ、その応答を用いて補正作用を開始させることができる。異なった種類の条件に対し特定化された一つより多くのセンサー電池をスタック中に用いてもよい。望ましくない条件が存在しない場合には、センサー電池は電力発生燃料電池としての機能を果たすことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の燃料電池を有する改良された電気化学的燃料電池スタックであって、該燃料電池の各々がアノード電極触媒を有するアノードと；カソード電極触媒を有するカソードと；前記アノードと前記カソードとの間に介在させたイオン交換膜と；を有する該電気化学的燃料電池スタックにおいて、

前記複数の燃料電池の少なくとも一つが、前記複数の残余の燃料電池とは異なった少なくとも一つの構造的相異点を有するセンサー電池であり；しかも、前記スタックの作動中、前記構造的相異点が、実質的に同じ作動条件下で前記残余の燃料電池中に同時には起きない電気的及び熱的応答の少なくとも一方を、該センサー電池に引き起こす；ことを特徴とする、上記燃料電池スタック。

【請求項2】 スタックの作動中、アノードの各々がそれに向けられた燃料流をアノード流通領域に沿って有し、カソードの各々が、それへ向けられた酸化剤流をカソード流通領域に沿って有し、前記燃料流及び前記酸化剤流の各々が、入口圧力及びそれに伴われる化学量論性を有し、複数の燃料電池の各々がカソード単位面積当たり電流を発生し、前記カソードで水を、公称作動温度で熱を発生し、前記構造的相異点が、燃料及び酸化剤流の入口圧力及び化学量論性について実質的に同じ作動条件下で前記残余の燃料電池中に同時には起きない電気的及び熱的応答の少なくとも一方を、前記センサー電池に引き起こす、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項3】 スタックの作動中、センサー電池及び残余の電池が電力を与える、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項4】 スタックの作動中、センサー電池を有する燃料電池スタックを通って可変電気的負荷を印加する、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項5】 複数の燃料電池が、多岐管により平行した供給形態で反応物が供給されるように接続されている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項6】 少なくとも一つの応答が、センサー電池に起きる電圧変化である、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項7】 少なくとも一つの応答が、センサー電池に起きるカソード単位面積当たりの電流変化である、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項8】 少なくとも一つの応答が、センサー電池の一部品内に起きた電圧分布の変化である、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項9】 少なくとも一つの応答が、センサー電池に起きた電気抵抗変化である、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項10】 少なくとも一つの応答が、センサー電池に起きた温度変化である、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項11】 構造的相異点が、センサー電池のアノード及びカソードの少なくとも一方が、残余の燃料電池の電気化学的活性領域よりも小さい電気化学的活性領域を有する、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項12】 センサー電池のアノード及びカソードの電極触媒の少なくとも一方へ反応物が行くのが、残余の燃料電池に比較して阻害されている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項13】 構造的相異点が、センサー電池のアノード及びカソードの少なくとも一方が、残余の燃料電池の電極触媒添加量よりも少ない電極触媒添加量を有する、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項14】 構造的相異点が、センサー電池が、残余の燃料電池のアノード流通領域形態とは異なったアノード流通領域形態を有する、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項15】 センサー電池のアノード流通領域形態が、残余の燃料電池のアノード流通領域形態中で起きた電圧降下よりも大きい電圧降下を起こす、請求項14記載の燃料電池スタック。

【請求項16】 構造的相異点が、センサー電池が、残余の燃料電池のカソード流通領域形態とは異なったカソード流通領域形態を有する、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項17】 センサー電池のカソード流通領域形態が、残余の燃料電池のカソード流通領域形態中で起きた対応する電圧降下よりも大きい電圧降下を前記流通領域に沿って起こす、請求項16記載の燃料電池スタック。

【請求項18】 センサー電池のアノード電極触媒が、残余の燃料電池のアノード電極触媒とは組成が異なっている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項19】 センサー電池のカソード電極触媒が、残余の燃料電池のカソード電極触媒とは組成が異なっている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項20】 燃料電池の各々が、前記燃料電池の前記各々と熱を伝導しながら冷却剤流通領域に沿って流れる冷却剤流を有し、構造的相異点が、残余の燃料電池の冷却剤流通領域形態とは異なったセンサー電池冷却剤流通領域形態を有する、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項21】 構造的相異点が、センサー電池を燃料化学量論性に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項22】 構造的相異点が、センサー電池を酸化剤化学量論性に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項23】 構造的相異点が、センサー電池を一酸化炭素被毒に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項24】 構造的相異点が、センサー電池を燃料流中の空気ブリードレベルに対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項25】 構造的相異点が、センサー電池を作動温度に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項26】 構造的相異点が、センサー電池をメタノール被毒に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項27】 燃料電池スタックが直接メタノール燃料電池スタックであり、構造的相異点が、センサー電池をメタノール濃度に対し一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項28】 構造的相異点が、センサー電池を溢流に対して一層敏感にしている、請求項1に記載の改良燃料電池スタック。

【請求項29】 構造的相異点が、センサー電池を脱水に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項30】 構造的相異点が、センサー電池を物質輸送現象に対して一層敏感にしている、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項31】 複数の固体重合体燃料電池からなる燃料電池スタックを有する電気化学的燃料電池装置の操作方法であって、前記複数の燃料電池の少なく

とも一つが、前記複数の残余の燃料電池とは異なった少なくとも一つの構造的相異点を有するセンサー電池であり；前記スタックの作動中、前記構造的相異点が実質的に同じ作動条件下で前記残余の燃料電池中に同時には起きない電気的及び熱的応答の少なくとも一方を、前記センサー電池内に引き起こす；該操作方法において、

前記センサー電池の電気的及び熱的作動パラメータの少なくとも一つと、前記残余の電池の少なくとも一つの同じパラメータとを監視し、

前記センサー電池の監視された作動パラメータを、前記少なくとも一つの残余の電池のそれを比較し、

もし前記比較されたパラメータが、予め定められた閾値量よりも大きく異なり、望ましくない作動状態を示していたならば、出力信号を発生する、
ことを含む、上記操作方法。

【請求項32】 監視するパラメータが電池電圧である、請求項31記載の方法。

【請求項33】 監視するパラメータが温度である請求項31記載の方法。

【請求項34】 監視するパラメータが電池電圧の変化速度である、請求項31記載の方法。

【請求項35】 出力信号が、装置のオペレータに警告する警報信号を発する、請求項31記載の方法。

【請求項36】 出力信号が、監視されたパラメータを記録する、請求項31記載の方法。

【請求項37】 出力信号が、装置に望ましい作動状態を回復させる補正作用を開始させる、請求項31記載の方法。

【請求項38】 スタックの作動中、監視を連続的に行う、請求項31記載の方法。

【請求項39】 スタックの作動中、監視を周期的に行う、請求項31記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、電気化学的燃料電池に関し、詳しくは、一つ以上の特定のセンサー燃料電池を燃料電池スタック(stack, 積層体)中に組み込み、スタック中の他の諸電池が問題になる条件によって悪影響を受ける前に問題になる条件を検出することに関する。

【0002】

(背景技術)

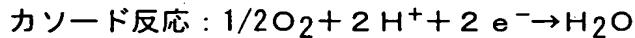
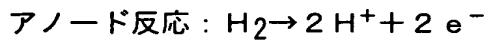
電気化学的燃料電池は、燃料及び酸化剤を電気及び反応生成物へ転化する。固体重合体電気化学的燃料電池は、一般に膜電極組立体(MEA)を用いており、それは、典型的には多孔性電気伝導性シート材料、例えば、炭素繊維紙又は炭素織布の層からなる2枚の電極の間に、イオン交換膜又は固体重合体電解質を介在させたものからなる。MEAは、夫々の膜/電極界面に、希望の電気化学的反応を起こさせるために、典型的には、微粉碎した白金の形の触媒層を有する。操作中、それら電極は電気的に接続され、外部回路を通ってそれら電極の間に電子を伝導するための回路を与える。

【0003】

アノードでは、燃料流が多孔性アノード基体を通って移動し、アノード電極触媒層で酸化される。カソードでは酸化剤流が多孔性カソード基体を通って移動し、カソード電極触媒層で還元されて反応生成物を形成する。

【0004】

燃料として水素を、酸化剤として酸素含有空気(又は実質的に純粋な酸素)を用いた燃料電池では、アノードでの触媒反応は供給された燃料から水素陽イオン(プロトン)を生ずる。イオン交換膜は、アノードからカソードへのプロトンの移動を促進する。プロトンを生ずることの外に、膜は酸素含有酸化剤流から水素含有燃料流を分離する。カソード電極触媒層では、酸素は、膜を通ったプロトンと反応して、反応生成物として水を形成する。水素/酸素燃料電池中のアノードとカソードの反応は、次の式で示される:



【0005】

典型的な燃料電池では、MEAは、2枚の電気伝導性流体流通領域板又はセパレーター板の間に配置されている。流体流通領域板は、その平坦な主要表面の少なくとも一つに形成された少なくとも一つの流通路を有する。流通路は燃料及び酸化剤を夫々の電極、即ち燃料側のアノード及び酸化剤側のカソードの方へ又はそれを横切って流す。流体流通領域板は、電流コレクタとして働き、電極のための支持を与え、燃料及び酸化剤が夫々アノード及びカソード表面へ行く溝を与え、電池の作動中に形成された水のような反応生成物を除去するための溝を与える。セパレーター板は、その表面に流通路は形成されていないが、燃料及び酸化剤が夫々アノード及びカソードの電極触媒へ行く通路を与える隣接する材料層と組合せて用いられる。

【0006】

二つ以上の燃料電池を直列に電気的に一緒に接続し、組立体の全出力電力を増大させることができる。直列配列では、与えられた流体流通領域又はセパレーター板の一方の側は、一つの電池のアノード板として働き、流体流通領域又はセパレーター板の他方の側は、隣接した電池のカソード板として働くことができる。そのような多層燃料電池配列は燃料電池スタックとして言及され、通常一連の燃料電池組立体を一対の末端板の間に挟んで連結棒及び末端板によってその組立てられた状態のまま一緒に保持する。スタックは流体燃料流（例えば、実質的に純粋な水素、直接メタノール燃料電池では改質メタノール又は改質天然ガス、又はメタノール含有流）及び流体酸化剤流（例えば、実質的に純粋な酸素、酸素含有空気、又は窒素のようなキャリヤガスに入れた酸素）を個々の燃料電池反応物流通路へ送るための入口及び多岐管を有するのが典型的である。スタックは、一般に作動中の燃料電池によって発生した熱を吸収するため、スタック内の内部通路へ流体冷却剤流、典型的には水を送るための入口及び多岐管を有する。スタックは、一般に使用済み反応物流及び水のような反応生成物を排出するための排出多岐管及び出口のみならず、スタックを出る冷却剤流のための排出多岐管及び出口

も有する。発電装置では、種々の燃料、酸化剤、及び冷却剤の導管がそれらの流体流を移動させて燃料電池スタックに出入りさせる。

【0007】

燃料電池スタックの性能は、スタック中の個々の電池又は電池のグループの電圧を検出することにより監視するのが典型的である。典型的なスタックは、一般に30～200個の電池を有する。個々の電池又は電池のグループの電圧検出は高価であり、予め設定された電圧範囲から外れた電圧状態を検出し、判定し、補正作動を起こすか、又は正常な作動状態（即ち、希望の又は好ましい範囲内の条件）が回復するまでスタックを停止するためには、複雑なデータ収集装置及び制御アルゴリズムを必要とする。電圧検出を用いて燃料電池の性能を監視する典型的な方法が、米国特許第5,170,124号明細書に記載されている。米国特許第5,170,124号明細書には、燃料電池スタック中の電池グループの電圧を測定し、基準電圧と比較するための装置及び方法が記載されている。測定された電圧と基準電圧とが予め定められた量よりも大きく異なると、警報信号又は工程制御処置が開始され、停止手順の実施又は補正作用の開始を行うことができる。この電圧検出による解決法は、異常状態の存在を判定するが、この解決法は異常状態を誘発する問題の原因及び（又は）性質に関しては不正確である。

【0008】

（発明の開示）

燃料電池を複数有する電気化学的燃料電池スタックでは、夫々の燃料電池は、アノード電極触媒を有するアノード、カソード電極触媒を有するカソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に介在させたイオン交換膜を有する。前記複数の燃料電池の少なくとも一つが、前記複数の残余の燃料電池とは異なった少なくとも一つの構造的相異点を有するセンサー電池になっている。前記スタックの作動中、前記構造的相異点が、前記センサー電池に電気的及び熱的応答を引き起こし、それは実質的に同じ作動条件下にある前記残余の燃料電池で同時に起きることはない。

【0009】

従って、センサー電池は、残余の非センサー電池と実質的に同じ条件下で作動

するのが好ましい。しかし、特定の条件の変化に呼応して、電気的及び（又は）熱的応答（好ましくは電圧変化）がセンサー電池に引き起こされるが、残余の燃料電池でそれが同時に起きることはない。センサー電池は望ましくない状態に対し、それらがスタック中の他の電池に悪影響を及ぼす前に、異なった反応を起こし、従ってそれらの状態を検出するのに用いることができる。特定の作動条件に対するセンサー電池の異なった電気的及び（又は）熱的応答は診断情報を与えるか、又は警報信号を与えるか又は特定の補正手順を開始し、スタックを正常な作動状態に回復させるか、又は正常な状態に回復できない場合にはスタックを停止するのに用いることができる。異なった種類の条件に対し特定的な一つより多くの種類のセンサー電池を燃料電池スタックに用いることもできる。

【0010】

燃料電池スタックの作動中、アノードはそれに向けられた、典型的にはアノード流通領域を通る燃料流を有し、カソードはそれへ向けられた、典型的にはカソード流通領域を通る酸化剤流を有し、前記スタックの燃料電池へ向けられた前記燃料流及び前記酸化剤流の各々が、入口圧力及びそれに伴われる化学量論性を有する。複数の燃料電池の各々はカソード単位面積当たり電流を発生し、前記カソードで水を生じ、公称作動温度で熱を発生する。前記構造的相異点は、センサー電池中に、反応物供給、例えば電池入口反応物圧力及び化学量論性の実質的に同じ作動条件下で、残余の燃料電池中に同時には起きない電気的及び（又は）熱的応答を引き起こすのが好ましい。複数の燃料電池は、多岐管により平行な供給形態で反応物が供給されるように接続されている。この配列は、一般に反応物供給に關し実質的に同じ条件下でそれら電池が容易に作動できるようにしている。

【0011】

スタック中に組み込まれたセンサー電池も、有用な電力発生電池として働くことができる。従って、スタックの電力を発生する作動中、センサー電池（単数又は複数）及び残余の電池は、電力を与えるように接続されている。センサー電池（単数又は複数）を有する燃料電池スタックを通って、可変電気的負荷を印加することができる。

【0012】

上記態様では、特定のスタック作動条件の変化に呼応して、センサー電池には引き起こされるが、残余の燃料電池に同時には引き起こされない変化は、電圧であるのが好ましい。センサー電池は、その電圧が、望ましくない作動状態に呼応してスタック中の他の電池の電圧よりも前に、又はそれより一層迅速に低下するよう設計されている。

【0013】

特定のスタック作動条件の変化に呼応して、センサー電池には起きるが、残余の燃料電池では同時には起きない他の応答には、センサー電池のカソード単位面積当たりの電流（電流密度）の変化；センサー電池の部品内の電圧分布の変化；センサー電池の電気抵抗の変化；及び／又はセンサー電池の温度変化が含まれる。

センサー電池の電圧（又は他の特性）は、正常な作動状態では残余の電池と実質的に同じでもよく、或は異なっていてもよいが、センサー電池としての機能にとって重要なことは、条件の変化に対するその反応に差があることである。

【0014】

特定のスタック作動条件に対し増大した感度をセンサー電池に与えるため、その中に種々の構造的相違点を組み込むことができる。例えば、好ましい態様として、センサー電池のアノード及びカソードの少なくとも一方が残余の燃料電池の電気化学的活性領域よりも小さな電気化学的活性領域を持っていてもよい。センサー電池中のアノード及びカソードの電極触媒の少なくとも一方へ行く反応物は、残余の燃料電池に比較して、例えば、多孔質電極、又は流通領域板中の反応物流通路又は溝の幾つかを遮断又は除去するか、又はセルの或る領域をマスクすることにより阻害してもよい。センサー電池のアノード及びカソードの少なくとも一方の電極触媒添加量を、残余の燃料電池の電極触媒添加量よりも少なくしてもよい。一般に電気化学的活性領域の減少及び（又は）電極触媒添加量の減少は、種々の望ましくない燃料電池作動状態に対するセンサー電池の性能感度を増大する。しかし、センサー電池が性能に影響を与える異なった条件を区別しなければならないならば、そのような解決法だけでは充分ではないことがある。

【0015】

別の好ましい態様では、センサー電池の反応物流通領域の形態を、残余の燃料

電池の反応物流通領域の形態とは異なるようにする。例えば、センサー電池の反応物流通領域形態は、残余の燃料電池の反応物流通領域形態中で起こされる圧力低下よりも大きな圧力低下を起こすようにすることができる。センサー電池は、残余の燃料電池の対応するアノード又はカソードの電極触媒とは組成が異なったアノード又はカソード電極触媒を含むようにしてもよい。燃料電池の各々が、燃料電池の各々と熱を伝導しながら冷却剤流通領域に沿って送られる冷却剤流を有するスタックでは、センサー電池の冷却剤流通領域形態が、残余の燃料電池の冷却剤流通領域形態とは異なるようにしてもよい。

【0016】

構造的相異点は、一つ以上の特定のスタック作動条件、例えば、燃料の化学量論性、酸化剤の化学量論性、アノード電極触媒の一酸化炭素の被毒性、燃料流中の空気ブリード(bleed)レベル、燃料電池作動温度、メタノール被毒、電極溢流(flooding)、脱水及び(又は)物質移動問題の変化に対しセンサー電池が一層敏感になるように選択する。直接メタノール燃料電池スタックでは、構造的相異点が、センサー電池をメタノール濃度に対し一層敏感になるようにしたセンサー電池を組み込むのが有用である。或る態様では、センサー電池が一層早く反応するように、その中ではその状態を悪化するのに対し、他の態様では、センサー電池がその状態に対し単に一層敏感になるようにする。

【0017】

このように好ましい態様として、センサー電池は望ましくない燃料電池作動状態(スタック中の他の電池と比較して)、例えば：

- 低い反応物化学量論性；
- 過剰反応物化学量論性；
- 溢流；
- 低いか又は過剰の燃料電池作動温度；
- 電極触媒の一酸化炭素被毒又は他の種類の被毒；
- 反応物流中の窒素のような不活性物質の蓄積によるような反応物希釈；
- 脱水；

の少なくとも一つの特定のものに対し一層敏感になっている。

【0018】

センサー電池は、他の電池よりも先に上記又は他の望ましくない状態の一つ以上により影響を受ける。それらは、補正作用の必要性を検出し、好ましくはそれを誘発することにより全体的スタックの性能低下又は損傷を起こさないように、そのような望ましくない状態を防止するのに用いることができる。望ましくない、又は潜在的に有害な作動状態を早期に検出することは、多くの個々の燃料電池を用いた大きなスタックでは特に重要である。なぜなら、スタックの信頼性及び一層長期間のスタック寿命に対する要求が益々大きくなっているからである。一つ以上のセンサー電池を組み込むことは、一般にスタック制御系のコストを低下し、それを簡単化し、スタックの安定性及び信頼性を向上させることにもなる。

【0019】

上記態様のいずれかに記載したような燃料電池スタック及びセンサー電池を具えた電気化学的燃料電池系を作動させる方法は、

センサー電池の電気的及び熱的作動パラメータの少なくとも一つと、残余の電池の少なくとも一つの同じパラメータとを監視し、

前記センサー電池の監視された作動パラメータを、前記少なくとも一つの残余のセルのそれを比較し、

もし前記比較されたパラメータが、望ましくない作動状態を示す予め定められた閾値量よりも大きく異なっていたならば出力信号を発生する、
ことからなる。

【0020】

監視すべき好ましいパラメータは、電池の電圧又は温度であるが、上で述べたように、他の多くのパラメータも用いることができる。測定し、比較されるパラメータは、例えば実際に測定された電圧値、又は操作条件の変化に呼応して、センサー電池対少なくとも一つの他の電池で起きる電圧変化速度にしてもよい。

【0021】

出力信号は、望ましくない作動状態の存在に対し、装置のオペレータに警告する警報信号の発生、データ記録の開始、又は燃料電池系の望ましい作動条件を回復させる補正作用の誘発を含む多数の効果を、制御系と接続することにより持つ

ことができる。

選択されたパラメータ（単数又は複数）の監視は、例えば、スタックの作動中、連続的に、又は周期的に行うことができる。

【0022】

（好ましい態様についての詳細な説明）

図1には典型的な燃料電池10が例示されている。燃料電池10は、アノード流通領域板14とカソード流通領域板16との間に介在させた膜電極組立体12を有する。膜電極組立体12は、二つの電極、即ち、アノード21とカソード22の間にイオン交換膜20を介在させたものからなる。慣用的燃料電池では、アノード21及びカソード22は、夫々多孔質電気伝導性シート材料23及び24、例えば炭素繊維紙又は炭素織布の基体を有する。各基体は、各電極を電気化学的に活性にするために、その一つの表面上に膜20との界面の所に配置した、電極触媒の薄い層25及び26を夫々有する。

【0023】

更に図1に示したように、アノード流通領域板14は、そのアノード21に面した表面に掘るか、又は凹凸を付けるか、又は成形した少なくとも一つの燃料流通溝14aを有する。同様に、カソードセパレータ板16は、そのカソード22に面した表面に掘るか、又は凹凸を付けるか、又は成形した少なくとも一つの酸化剤流通溝16aを有する。電極21及び22の協同表面を合わせて組立ると、溝14aと16aは、夫々燃料及び酸化剤のための反応物流通領域通路を形成する。流通領域板は電気伝導性である。

【0024】

次に図2に関し、燃料電池スタック100は、複数の燃料電池組立体を有し、その一連のものは図2の111として示されている。燃料電池組立体の各々は、一対の流体流通領域板114、116の間に介在させた膜電極組立体112を有する。燃料電池スタック100は、第一末端板130及び第二末端板140も有する。

【0025】

板130は、流体燃料、酸化剤、及び冷却剤の流れを夫々スタック中に導入す

るための流体入口132、134、136を有する。板140は、流体燃料、酸化剤、及び冷却剤の流れを夫々スタックから排出するための流体出口142、144、146を有する。流体出口は、スタック100内の通路を通って対応する流体入口に流通接続されている。

【0026】

燃料電池組立体は、一連の開口がその中に形成されており、それらは隣接する組立体の対応する開口と協同してスタック100中に流体マニホールド152、154、156、162、164、166を形成する。燃料入口132を通ってスタックに入った燃料流は、マニホールド152を通って個々の燃料流通領域板へ送る。燃料流通領域板溝を通過した後、燃料流はマニホールド162で集め、燃料出口142を通ってスタックから排出する。同様に、酸化剤入口134を通ってスタックに入った酸化剤流は、マニホールド154を通って個々の酸化剤流通領域板へ送る。酸化剤流通領域板溝を通過した後、酸化剤流はマニホールド164で集め、酸化剤出口144を通ってスタックから排出する。冷却剤入口136を通って導入された流体冷却剤（典型的には水）は、マニホールド156を通ってスタック100中の冷却剤板組立体（図示されていない）へ送る。冷却剤流はマニホールド166で集め、冷却剤出口146を通ってスタックから排出する。

【0027】

連結棒170は、末端板130と140の間に伸び、スタック100をその組立られた状態に、各連結棒の両端に配置された締め付けナット172、及び締め付けナット172と末端板130、140との間に挿入した円板スプリング174で圧縮固定する。

【0028】

図3は、燃料電池スタック210を有する燃料電池電力発生装置200の模式的図である。燃料電池スタック210は、-及び+のバスプレート212、214を夫々有し、それに可変負荷216を有する外部回路がスイッチ218を閉じることにより電気的に接続することができる。この装置は、燃料（水素）回路、酸化剤（空気）回路、及び冷却水回路を有する。反応物及び冷却剤の流れは、図3に模式的に例示した種々の導管を通って装置内を循環する。

【0029】

水素供給源220がスタック210に接続されており、供給圧力は圧力調節器221により制御する。スタック210を出る水素流中の水は、ノックアウト(knockout)ドラム222に蓄積し、それはバルブ223を開けることにより排出することができる。未反応水素は、再循環経路225中のポンプ224によりスタック210へ再循環する。空気供給源230がスタック210に接続されており、その圧力は圧力調節器231により制御する。スタック210を出る空気流中の水は貯槽232中に蓄積し、それはバルブ233を開けることにより排出することができ、空気流は弁234を通って装置から排気される。

【0030】

冷却水経路240を通って、水はポンプ241により貯槽232から出てスタック210を通って循環する。水の温度は熱交換器242により調節する。

バージ系250を用いて燃料電池スタック210中の水素及び酸化剤の通路を低湿度非反応性ガスによりバージする。バージガス供給源260からの水素及び空気の入口導管261、262へのガスの流れは、バルブ263、264及び三方向バルブ267、266により制御する。窒素圧力は圧力調節器265により制御する。

【0031】

一つの態様として、センサー電池は低い反応物化学量論性に対し、スタック中の残余の電池よりも高い性能感度を有する。「化学量論性」とは、燃料電池スタックに供給される反応物の量対燃料電池スタックで実際に消費された反応物の量の比である（未消費反応物は燃料電池スタックを出る）。1.35の水素（H₂）化学量論性とは、燃料電池スタック中で実際に消費された100部当り135部の水素が燃料電池スタックに供給されたことを意味する。反応物化学量論性に関連して、不充分な反応物化学量論性又はスタックの燃料電池中で反応物の欠乏を起こすことがないようにすることは一般に重要である。反応物欠乏は、電池の電圧を低下させることになり、もし適切な行動を取らないと電池は電池電圧反転を起こすことがある。電池電圧反転及びそれに伴われる材料劣化及びオーバーヒートのような効果は、燃料電池部品、特に膜電極組立体に損傷を与える結果にな

ことがある。燃料欠乏の場合には、例えば、アノードで大きな正電位に到達し、それが負の全電池電圧をもたらし、或る場合には燃料電池部品の酸化及び付隨する永久的損傷を燃料電池へ与えることになることがある。望ましくない低い反応物化学量論性状態の早期の検出は、スタック中の他の燃料電池に先駆けて低電圧又はオーバーヒートを起こす少なくとも一つのセンサー電池をスタック中に組み込むことにより達成することができる。センサー電池（単数又は複数）は、スタック作動制御系に結合し、残余の電池で不充分な反応物化学量論性による有害な効果を回避するための補正作用を開始させることができる。

【0032】

センサー電池中の化学量論性感度は、例えば、センサー電池の流通領域溝中の圧力降下を修正することにより、例えば、溝の長さ及び開口面積を、センサー電池ではないスタック中の他の燃料電池のそれら溝の大きさと同じに維持しながら、溝の深さを変えることにより達成することができる。そのような感度は、例えば、溝の長さ、幅、表面摩擦係数、及び（又は）数を修正することによっても達成することができる。更に、化学量論性感度は、センサー電池（単数又は複数）の膜電極組立体（MEA）の物質輸送特性を、スタック中の他の電池と比較して修正することにより達成することもできる。幾つかの特別なMEA修正法には次のものが含まれる：多孔質電極基体へのアイオノマー被覆の付加；電極中の電極触媒層のアイオノマー含有量の増加；カソードの疎水性を変化させることによる水処理性の変化；及びもし一つ用いられるならば、従属層(sublayer)の厚さの増大及び（又は）多孔度の減少（従属層は、電極触媒層と下の基体との間に位置する電極内の層である）。これらの技術のいずれでも、MEAに局部的やり方で、又は段差的又は連続変化的やり方で適用することができる。

【0033】

低化学量論性の効果が意図的に悪化されるセンサー電池は、その結果に対し、例えば、電池電圧反転に対し一層許容性を持つか又は頑丈になるように設計されているのが好ましい。例えば、燃料化学量論性に敏感なセンサー電池の場合、アノード触媒を、他の電池で用いられる炭素支持白金触媒よりも電池電圧反転に対し一層許容性を持つ傾向がある白金黒にすることができる。

【0034】

ダルシー(Darcy)の式(米国特許第5, 260, 143号明細書参照)による電圧降下を修正することにより感度を達成する場合、燃料電池流体流通領域中のガス流の入口と出口との間の圧力降下は、流体密度、摩擦係数、流通路の長さ、及び流体速度が大きくなるに従って増大する。逆に、ガス流の入口と出口との間の圧力降下は、流通路(溝)の直径が増大するに従って低下する。与えられた流量で、スタック中の残余の電池に比較してセンサー電池の圧力降下を増大することは、ダルシーの式に従って、センサー電池への反応物の流れを減少するであろう。これに関して、反応物化学量論性は、スタック中の残余の電池に比較してセンサー電池の方が一層低くなり、それによって反応物化学量論性に対する性能感度を残余の電池よりも増大することになる。反応物化学量論性に対する希望の性能感度を与えるための流通領域溝の修正(一種又は多種)は、燃料電池が正常な作動条件で経験する条件範囲(例えば、電流密度及び圧力のようなもの)を包含しなければならない。

【0035】

多くの個々の燃料電池を有する大きなスタックでは、例えば、ベルヌーイの効果によるマニホールド中の圧力効果、又は液体水の効果は、異なった反応物流通分布を与える結果になる。これに関し、バスのような頑丈な乗り物のための大きな燃料電池スタックでは、内部湿潤器から最も遠い電池(即ち、湿潤された燃料流の入口から最も遠い電池)が燃料欠乏のため電池反転なっていく傾向が観察されている。従って、そのような大きなスタックでは、スタック中の異なった位置に(例えば、両端及び中間などに)幾つかのセンサー電池を組み込み、電池環境中のスタックに関連する変化に対処するのが望ましい。

【0036】

適当な系の応答を開始させるため、低酸化剤によるスタック性能の低下と、低燃料化学量論性とを区別することも望ましい。これは、一つより多くのセンサー電池を用いることにより、例えば、酸化剤化学量論性に対し一層敏感になるように設計した一つのセンサー電池と、燃料化学量論性に対し一層敏感になるように設計した別のセンサー電池とを用いることにより達成することができる。これは

、もし電池電圧を監視するならば、低酸化剤化学量論性センサー電池を、低燃料化学量論性センサー電池から分離することにより最もよく達成することができる。一層複雑であるが、一つのセンサー電池で、特性電圧応答に基づき、又は監視されている電池流通領域圧力低下又は各流通領域の出口に最も近い周辺(perimeter)電圧に基づき、低酸化剤化学量論性と、低燃料化学量論性とを区別することもできる。（与えられた電極又は流通領域の全ての点での電圧は、負荷を受けている燃料電池では一定ではない。電圧の差は、流通領域中の特に反応物流通路に沿って容易に検出することができる。燃料電池内のこれらの電圧差の大きさは、低反応物化学量論性のような異常な状態の指標になることができる。従って、適当なセンサー電池を、センサー電池の一部品内で電圧降下又は電圧分布に対して応答性を持つようにすることができる）。

【0037】

低化学量論性に敏感なセンサー電池に関連して上で記述した解決法は、他の有害な燃料電池作動状態にも適用することができる。それらの状態には次のものが含まれる：

- 一 溢流、これは、例えば低化学量論性電池と同様なセンサー電池により、又は溢流に対し一層敏感になるようにMEA又は流通領域の形状を変化させることにより、前以て検出することができる；
- 一 脱水、これは、例えば脱水の影響を増幅するように反応物流量を増大した（増大化学量論性を持つ）センサー電池により、又は脱水に対し一層敏感な異なった膜又は電極を用いることにより、前以て検出することができる。
- 一 望ましくない作動温度、これは、例えばセンサー電池中の温度変化を拡大する修正冷却剤流通領域板を有するセンサー電池により、前以て検出することができる；
- 一 反応物希釈（例えば、窒素の蓄積による）、これは、例えば上に記載した低化学量論性センサー電池及び（又は）物質輸送現象に対し一層敏感なMEAにより前以て検出することができる；
- 一 触媒被毒、これは、例えば一層敏感な触媒及び（又は）一層低い有効触媒添加量を有するセンサー電池により、前以て検出することができる。

【0038】

後者の場合の好ましい態様として、センサー電池は、スタック中の残余の電池に比較して、一酸化炭素被毒に対し増大した感度を有する。そのようなセンサー電池を使用することは、一酸化炭素不純物が典型的に改質物流中に存在する場合、改質器を組み込んだ燃料電池系で有利である。一酸化炭素に敏感なセンサー電池は、スタック中の他の燃料電池よりも一層少ないアノード電極触媒又は一層多い一酸化炭素感応性アノード電極触媒をセンサー電池（単数又は複数）中に用いることにより得ることができる。センサー電池中の触媒は、一酸化炭素被毒に関して頑丈であることが望ましい（センサー電池は永久的に損傷を受けることがない）が、センサー電池の性能は、一酸化炭素の影響に対し一層敏感であることが望ましい。

【0039】

そのような装置では、改質物流中に存在する一酸化炭素による悪影響を軽減するため空気ブリードを用いてもよい。（空気ブリードとは、燃料流へ少量の酸素、典型的には空気を導入し、アノード電極触媒の表面に吸着した一酸化炭素と反応させ、そこから除去するやり方を指す）。不充分な空気ブリードレベルは、一酸化炭素被毒を与える結果になり、一酸化炭素に敏感なセンサー電池によって検出することができる（これは、次に空気ブリードレベルの増大を誘発することがある）。しかし、過度に高い空気ブリードレベルは、アノードで過剰の熱を発生する結果になり、劣化を起こす可能性がある。従って、そのような装置では、被毒及び温度に対し鋭敏なセンサー電池を用い、空気ブリードレベルを制御するためにこれらの応答を用いることが望ましい。

【0040】

ガスが供給される固体重合体電解質燃料電池で用いるのに適したセンサー電池の或る特徴を例示する幾つかの実施例を下に与える。これらは、何等限定的なものと見做すべきではない。例えば、センサー電池は液体供給固体重合体電解質燃料電池で（例えば、直接メタノール燃料電池中のメタノール濃度センサーとして）用いるのに適している。

【0041】

低酸化剤化学量論性及び低燃料化学量論性センサー電池の性能は、8電池スタックで実証されている。図4A及び4Bは、低酸化剤（空気）化学量論性センサー電池のための双極カソード流通領域板310の反対方向に向いた表面322、332を示す。図4A中の表面332は、酸化剤入口326と酸化剤出口328との間の酸化剤流（好ましくは空気）を送るための六つの蛇行した流通溝又はくぼみ324がその中に形成されている。センサー電池のカソード板中の流通溝324の深さは、スタックの残りの七つの燃料電池の各々のカソード板中の対応する溝の深さよりも浅くなっている。センサー電池カソード板中の流通溝324の溝が減少すると、カソード流通領域中の圧力低下を起こし、それがダルシーの式に関して上で論じたように、センサー電池を低酸化剤化学量論性に対し一層敏感にする。表面322は、膜電極組立体（図4Aでは示されていない）の協同する平坦な主要表面と接触する。

【0042】

図4Bの表面332は、冷却剤流体流（好ましくは液体の水）を冷却剤入口336から冷却剤出口338へ送るための四つの蛇行する流通溝又はくぼみ334が中に形成されている。

【0043】

図4A及び4Bに更に示されているように、カソード流通領域板310は、複数のマニホールド開口342、344、346、348、350、352が中に形成されており、その各々が表面322と332との間に伸びている。マニホールド開口342は、入って来る湿潤酸化剤流を、スタックを構成する複数の燃料電池の方へ向けて送る。マニホールド開口344は、使用済み酸化剤流を受け、それを燃料電池スタックの酸化剤排出口の方へ送る。マニホールド開口346は、入って来る湿潤燃料流を、スタックを構成する複数の燃料電池の方へ向けて送る。マニホールド開口348は、使用済み燃料流を受け、それを燃料電池スタックの燃料排出口の方へ送る。マニホールド開口350は、入って来る冷却剤流を、スタックを構成する複数の燃料電池に伴われた冷却剤ジャケットの方へ向けて送る。マニホールド開口352は使用済み冷却剤流を受け、それを燃料電池スタックの冷却剤排出口の方へ送る。このように、スタック中の電池は、各流体について、共通供給

マニホールドヘッダーから平行状態に共通の排出マニホールドヘッダーの方へマニホールドにより接続されている。

【0044】

図5A及び5Bは、低燃料(H_2)化学量論性センサー電池のための双極アノード流通領域板410の反対方向に向いた表面422、432を示す。表面422は平坦な(くぼみ無し)であり、図4Bに示した協同する表面332と接触し、冷却剤ジャケットを形成する。図5B中の表面432は、燃料入口436と燃料出口438との間の燃料流(好ましくは水素)を送るための一つの蛇行した流通溝又はくぼみ434がその中に形成されている。センサー電池のアノード板410中の流通溝434の深さは、スタックの残りの七つの燃料電池の各々のアノード板中の対応する溝の深さよりも浅くなっている。センサー電池アノード板中の流通溝434の溝が減少すると、アノード流通領域中の圧力低下を起こし、それがセンサー電池を低燃料(水素)化学量論性に対し一層敏感にする。表面432は、膜電極組立体(図5Bでは示されていない)の他の平坦な主要表面と接触し、図4Aに示した表面322によりその反対側にも接觸している。

【0045】

図5A及び5Bに更に示したように、アノード流通領域板410は、複数のマニホールド開口442、444、446、448、450、452が中に形成されており、その各々は表面422と432との間に伸びている。カソード板310とアノード板410とを組合せると、マニホールド開口442、444、446、448、450、452が開口342、344、346、348、350、352と並び、入って来る燃料、酸化剤、及び冷却剤の流れとそれらの排出流のためのマニホールドを形成する。

【0046】

図6aは、三つの異なった電流密度、即ち、プロット6Aでは $100A/f\ t^2$ (ASF)、プロット6Bでは $500ASF$ 、プロット6Cでは $1000ASF$ での燃料電池の酸化剤(空気)化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。図6bは、 $2.0H_2$ 化学量論性、 $30/30psi$ 空気/ H_2 、電池温度= $75^{\circ}C$ 、活性領域= $0.25f\ t^2$ 、ダウ(Dow)実験用膜(商

標記号 X U S 13204.10)、カソードでのポリテトラフルオロエチレン 6%、10/2 通過 H₂/空気流通領域、で操作された燃料電池の八つの異なる空気化学量論性について電流密度の関数として示した電池電圧の複合分極プロット図である。図 6 b は、6 (プロット 6 D)、4 (プロット 6 E)、3 (プロット 6 F)、2.5 (プロット 6 G)、2 (プロット 6 H)、1.75 (プロット 6 I)、1.5 (プロット 6 J)、及び 1.25 (プロット 6 K) の空気化学量論性での分極プロットを示す。

【0047】

図 6 a 及び 6 b は、化学量論性に対する感度が電流密度の増大と共に増大することを示す。従って、センサー電池の活性領域が減少すると、化学量論性の変化に対してセンサー電池を一層敏感にする。アノードとカソードの両方の活性領域の減少は、どちらの反応物についての化学量論性の変化に対しても増大した感度を与える結果になる。しかし、電極の一方だけの活性領域の減少でも、依然として他方の電極の活性領域を、もし後者の電極領域の多くが前者の電極から物理的に非常に離れていて、それへの実質的なイオン通路が存在しないならば、効果的に減少する。従って、唯一つの反応物化学量論性に対してセンサー電池を敏感にするためには、一つの電極の活性領域を、他方の電極の全ての活性領域が、減少した領域の電極の活性領域に依然として物理的に近くなるようなやり方で減少させる。このことは、他方の電極に対し同様な幾何学的大きさを持つが、全体的に小さな不活性領域が分散している電極を用いることにより（例えば、一連の近接した狭い帯状として電極表面に電極触媒を付着させることにより）達成することができる。別法として、ガス不透過性の帯状の模様を用いてMEA中に電極の反応物供給側をマスクすることにより、同じ効果を類似的に得ることができる。別法として、例えば、多重溝流通領域を有する態様では、流通領域中の一つおきの溝をブロックしてもよいであろう。そのような方法は、活性電極領域に亘って存在する電流密度及び反応物濃度の変動を利用することもできる。従って、不均一なマスク模様又は触媒付着を用いることも望ましいであろう。

【0048】

図 7 a は、センサー電池及び同じスタック中の残余の電池の平均について、燃

料化学量論性の関数として示した電池電圧のプロットを示す。センサー電池は構造上スタック中の他の電池と同様であるが、但し、そのセンサー電池は約40%のアノード活性領域の減少に類似させてあり、それはMEAの燃料供給側を一連のガス不透過性帯でマスクすることにより達成された。（帯の分布は非直線的であり、燃料入口近くではそれら帯は一層広く一層近接して隔置されている）。図7aに示したように、センサー電池は、平均的電池よりも減少した燃料化学量論性に対し著しく一層鋭敏であった。センサー電池の減少酸化剤化学量論性に対する感度は、平均電池のものとは大して異ならなかった。

【0049】

図7bは、センサー電池及び同じスタック中の残余の電池の平均について、酸化剤化学量論性の関数としての電池電圧のプロットを示す。センサー電池は構造上スタック中の他の電池と同様であるが、但し、そのセンサー電池は約20%のカソード活性領域の減少に類似させてあり、それは多重線状溝酸化剤流通領域中の溝をブロックすることにより達成された。図7bに示したように、センサー電池は、平均電池よりも減少した酸化剤化学量論性に対し著しく一層鋭敏であった。センサー電池の減少燃料化学量論性に対する感度は、平均電池のものとは大して異ならなかった。流通溝をブロックすることは、反応物が燃料又は酸化剤のいずれであっても、広い範囲の電流密度に亘って单一の反応物化学量論性に対し敏感なセンサー電池を製造するのに有効であることが判明している。マスクする方法は、反応物が燃料である場合には効果的であるが、反応物が酸化剤である場合には同じ範囲の電流密度に亘ってそれ程効果的ではなかった。

【0050】

図8は、センサー電池（電池8として示されている）及びスタックの他の七つの電池の平均として、三つの異なった酸化剤流圧力で、 $100 \text{ A} / \text{f t}^2$ (ASF) での酸化剤（空気）化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。プロット8Aは、100ASF及び10psigでの七つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット8Bは、100ASF及び10psigでの、図4Aに例示したカソード板を有するセンサー電池8についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット8C

は、100ASF及び30psigでの七つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット8Dは、100ASF及び30psigでのセンサー電池についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット8Eは、100ASF及び65psigでの七つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット8Fは、100ASF及び65psigでのセンサー電池についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。図8は、センサー電池の電池電圧が、減少した空気化学量論性に呼応して、スタック中の他の七つの燃料電池の平均の対応する電圧降下と比較して劇的に低下することを示す。図8は、センサー電池の電圧降下が、一層高い圧力水準で一層高い空気化学量論性によって誘発されることも示す。流通領域設計を変えることにより、電圧降下を誘発する空気化学量論性は、作動条件の予想される範囲に基づいて調節することができる。

【0051】

図9は、センサー電池（電池8）及びスタックの他の七つの電池の平均として、三つの異なった電流密度で、30psigでの酸化剤（空気）化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。プロット9Aは、100ASFでの七つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット9Bは、100ASFでの、図4Aに例示したカソード板を有するセンサー電池についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット9Cは、1000ASFでの七つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット9Dは、1000ASFでのセンサー電池についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット9Eは、600ASFでの七つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット9Fは、600ASFでのセンサー電池についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。図9は、センサー電池の電池電圧が、減少した空気化学量論性に呼応して、スタック中の残余の七つの燃料電池の平均の対応する電圧降下と比較して劇的に低下することを示す。図9は、センサー電池の電圧降下が、一層高い電流密度で一層大きな空気化学量論性によって誘発されることも示す。この場合も、電圧降下を誘発する空気化学量論性は、作動条件の予想される

範囲に基づいて調節することができる。

【0052】

図10は、センサー電池（電池8）、隣接する電池（電池7）、及びスタックの他の七つの平均について、100ASF、三つの異なった燃料（H₂／N₂）流圧力でのH₂化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。プロット10Aは、10psiでの七つの電池の平均について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット10Bは、10psiでの図5A及び5Bに例示したアノード板を有するセンサー電池について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット10Cは、30psiでの七つの電池の平均について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット10Dは、100ASF及び30psiでの隣接する電池7について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット10Eは、30psiでのセンサー電池について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット10Fは、65psiでの七つの電池の平均について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット10Gは、65psiでのセンサー電池について、H₂化学量論性の関数として電池電圧を示す。図10は、センサー電池の電池電圧が、減少したH₂化学量論性に呼応して、スタック中の他の七つの燃料電池の平均の対応する電圧降下と比較して劇的に低下することを示す。

【0053】

図11は、センサー電池（この場合は電池7として示す）、隣接する末端電池（電池8として示す）、及びスタックの八つの電池の平均として、三つの異なった電流密度で、30psiでのH₂化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。燃料電池は、18%のN₂及び82%のH₂を含んデータ。プロット11Aは、100ASFでの八つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Bは、100ASFでのセンサー電池7についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Cは、100ASFでの、図5Bに例示したアノード板を有する隣接末端電池8についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Dは、600ASFでの八つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電

圧を示す。プロット11Eは、600ASFでのセンサー電池7についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Fは、600ASFでの隣接末端電池8についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Gは、1000ASFでの八つの電池の平均についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Hは、1000ASFでのセンサー電池7についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。プロット11Iは、1000ASFでの隣接末端電池8についての空気化学量論性の関数として電池電圧を示す。図11は、センサー電池の電池電圧が、減少したH₂化学量論性に呼応して、隣接電池7及びスタック中の八つの燃料電池の平均の対応する電圧降下と比較して劇的に低下することを示す。図11は、センサー電池の電圧降下が、一層高い電流密度で一層低いH₂化学量論性によって誘発されることも示す。

【0054】

図12は、600ASF及び30psigでの、センサー電池8を含むスタックの八つの電池の各々について、H₂化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。プロット12A及び12Bは、H₂流量をゆっくり減少させた場合のセンサー電池8の二つの実験についての電圧降下曲線を示す。プロット12Cと12Dは、H₂流量を、プロット12A及び12Bの場合よりもかなり速く減少させた場合の（データ点間の経過時間は全てのプロットで同じであった）センサー電池8の二つの実験についての電圧降下曲線を示す。図12は、H₂流量を減少させた速度には無関係にセンサー電池8の電圧降下が起きることを示す。

【0055】

本発明のセンサー電池法は、従来の燃料電池性能監視法よりも次の利点の一つ以上を与えることができる：

- (1) センサー電池は、装置中の燃料電池スタックに起きる特定の望ましくない作動状態を検出するように設計することができる。
- (2) センサー電池は、燃料電池スタック中の他の電池より先に望ましくない作動状態を検出することができ、補正作用を誘発し、それにより全体的スタック電

池損傷及び（又は）電力又は燃料電池性能の低下を防ぐのに用いることができる。

(3) センサー電池は、電池監視の期間及び複雑性を少なくし、制御系統を簡素化することができる。

(4) センサー電池は、出力電力の早期の低下を誘発することがある望ましくない作動状態が存在しない場合には、生産的な電力発生燃料電池としての機能を果たすことができる。

(5) センサー電池は、補正作用を誘発してスタックの残余の電池を有害な状態から保護することにより、改善されたスタックの安全性、寿命及び信頼性を与えるように用いることができる。

(6) センサー電池は、例えば、電池反転及びその有害な効果のような検出されつつある望ましくない作動状態の結果に対して一層許容性があり、或は頑丈であるように設計することができる。

【0056】

本発明の特定の要素、態様及び適用について示し説明してきたが、勿論本発明はそれらに限定されることは分かるであろう。なぜなら、特に前記教示を参照して、当業者は修正を行うことができるからである。従って、特許請求の範囲により、本発明の本質及び範囲内に入るそれら特徴を組み込んだものとしてそのような修正は包含される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

2枚の流体流通領域板の間に介在させた膜電極組立体を有する典型的な固体重合体電気化学的燃料電池のばらばらにした側面図である。

【図2】

電気化学的燃料電池スタックの一例の一部切り取った斜視図である。

【図3】

燃料電池電力発生装置の系統図である。

【図4A】

低酸化剤（空気）化学量論性センサー電池の一例の双極カソード流通領域板の

反対方向を向いた表面を示す図である。

【図4B】

低酸化剤（空気）化学量論性センサー電池の一例の双極カソード流通領域板の反対方向を向いた表面を示す図である。

【図5A】

低燃料（H₂）化学量論性センサー電池の一例の双極アノード流通領域板の反対方向を向いた表面を示す図である。

【図5B】

低燃料（H₂）化学量論性センサー電池の一例の双極アノード流通領域板の反対方向を向いた表面を示す図である。

【図6a】

三つの異なった電流密度、即ち、100 A/ f_t^2 (ASF)、500 ASF、及び1000 ASFでの燃料電池の酸化剤（空気）化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。

【図6b】

2. OH₂化学量論性、30/30 psi 空気/H₂、電池温度=75°C、活性領域=0.25 f_t^2 、ダウ実験用膜（商標記号XUS 13204.10）、カソードでのポリテトラフルオロエチレン6%、10/2 通過H₂/空気流通領域、で操作された燃料電池の八つの異なった空気化学量論性について電流密度の関数として示した電池電圧の複合分極プロット図である。

【図7a】

燃料電池スタック中の電池平均及び同じスタック中のセンサー電池について、燃料化学量論性の関数として示した電池電圧のプロット図である。センサー電池はアノードの活性領域の約40%の減少に類似させるためマスクされていた。

【図7b】

燃料電池スタック中の電池平均及び同じスタック中のセンサー電池について、酸化剤化学量論性の関数として示した電池電圧のプロット図である。センサー電池中の酸化剤流通領域中の溝は、カソードの活性領域の約20%の減少に類似させるためブロックされていた。

【図8】

$100A/f t^2$ (ASF)、三つの異なった酸化剤流圧力で、センサー電池（電池8）及びスタックの他の七つの電池の平均で、酸化剤（空気）化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。

【図9】

30psig、三つの異なった電流密度で、センサー電池（電池8）及びスタックの他の七つの電池平均で、酸化剤（空気）化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。

【図10】

100ASF、三つの異なった燃料（ H_2/N_2 ）流圧力で、センサー電池（電池8）、隣接電池（電池7）、及びスタックのセンサー電池ではない七つの電池の平均で、 H_2 化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。

【図11】

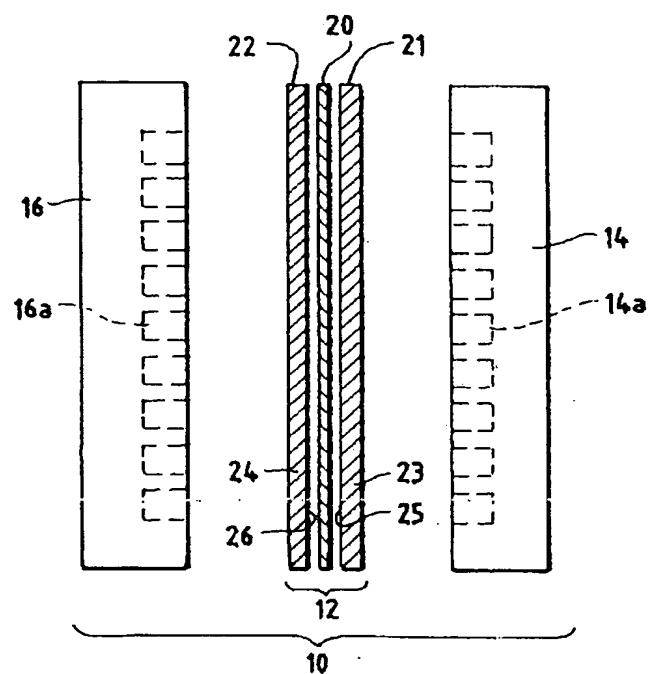
30psig、三つの異なった電流密度で、センサー電池（電池7）、隣接末端電池（電池8）、及びスタックのセンサー電池ではない七つの電池の平均で、 H_2 化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。

【図12】

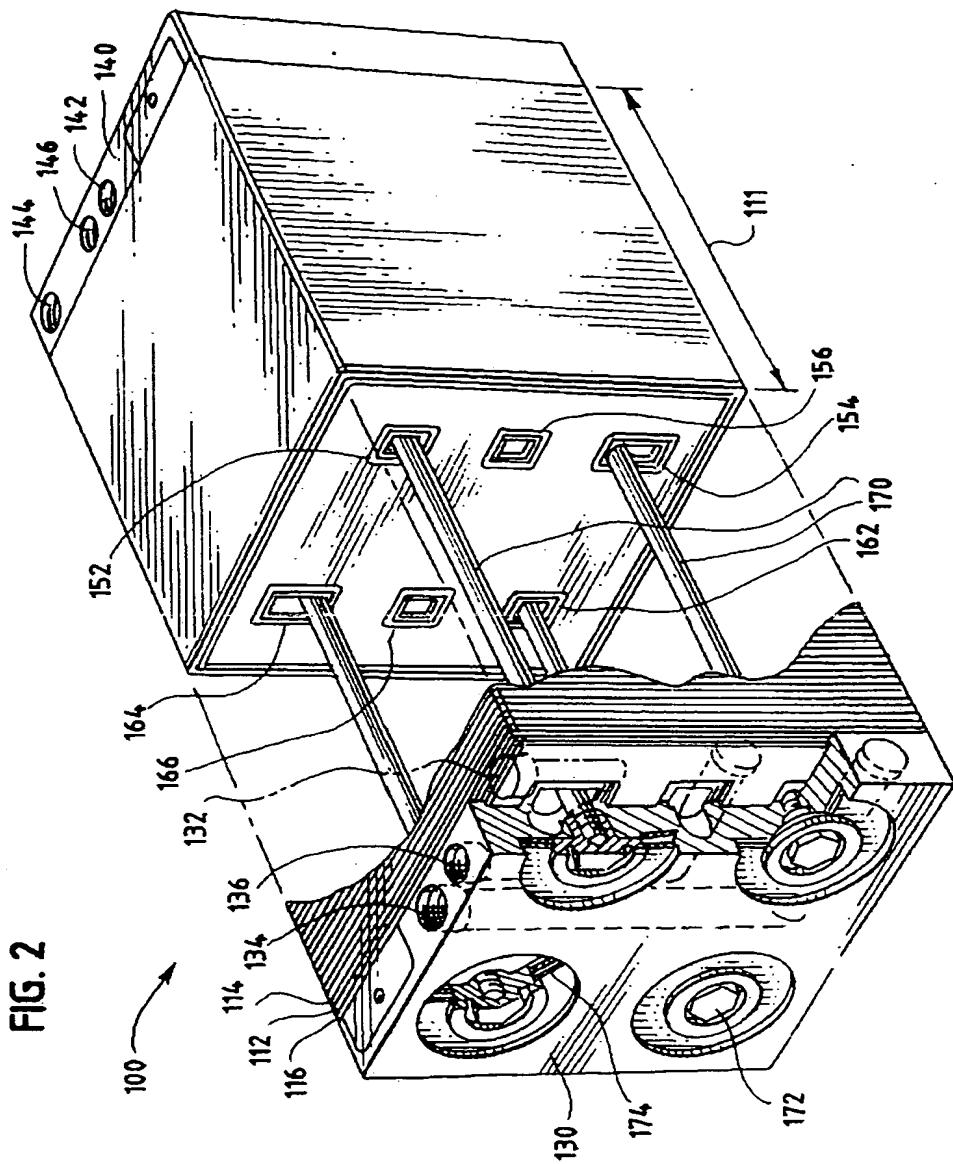
600ASF及び30psigで、センサー電池8を含めたスタックの八つの電池の各々について、 H_2 化学量論性の関数として示した電池電圧の複合プロット図である。

【図1】

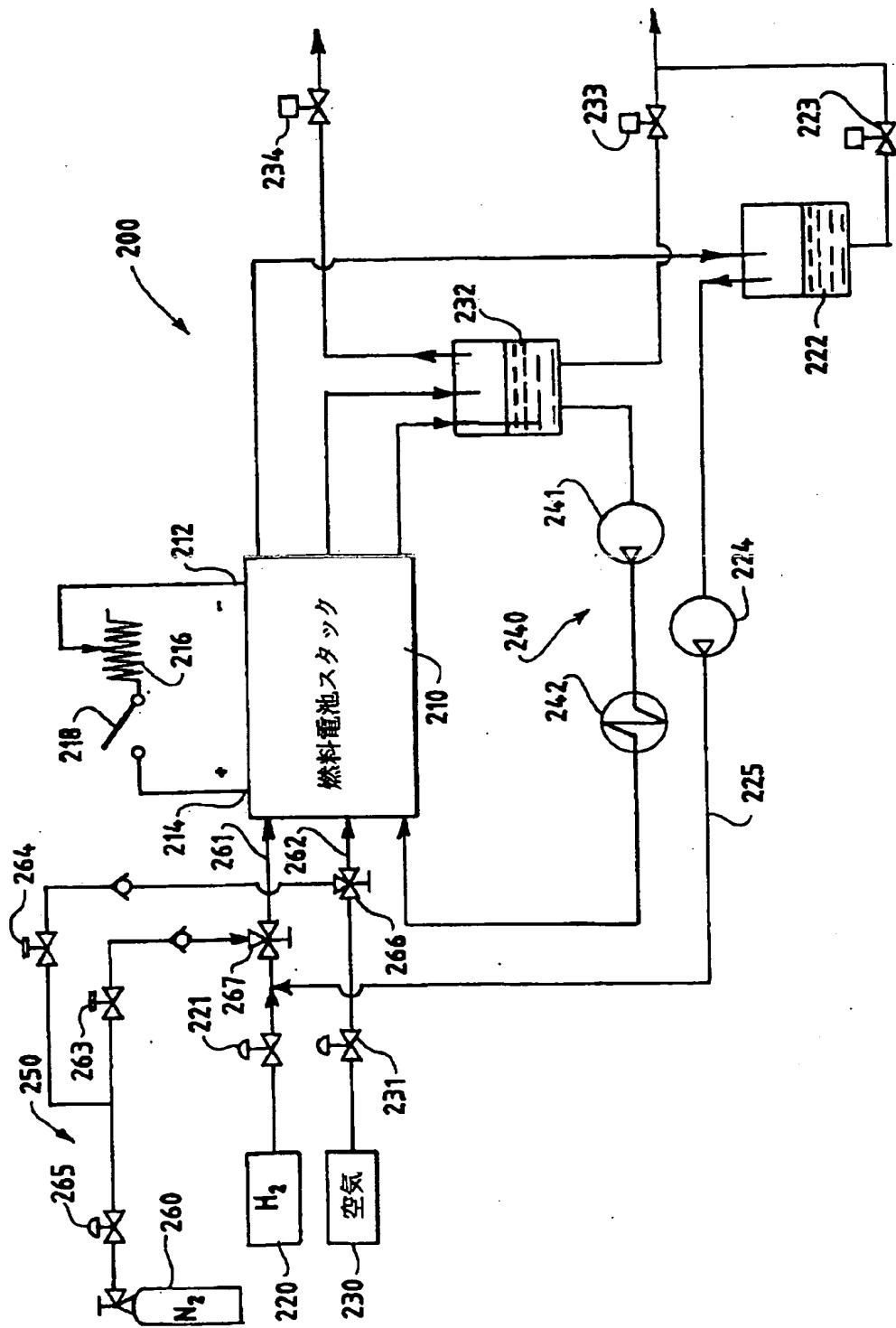
FIG. 1



【図2】

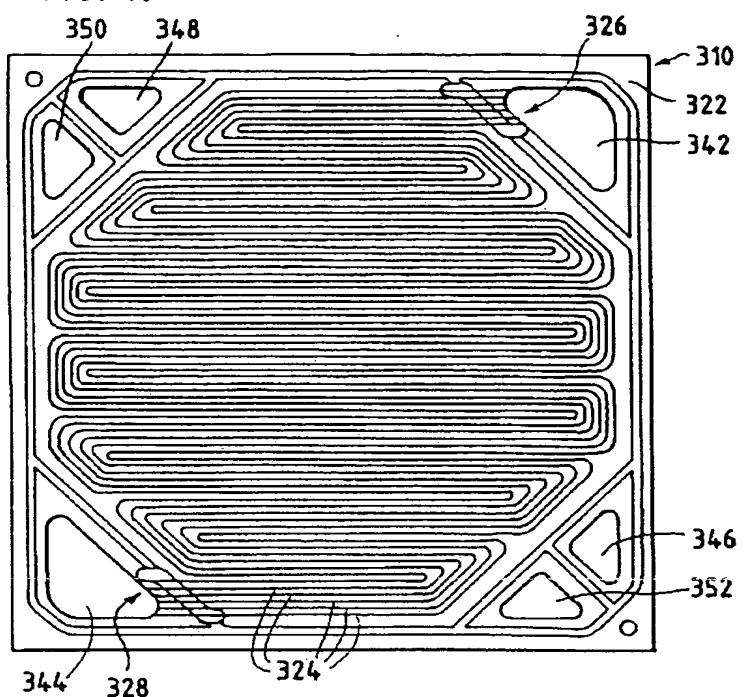


【図3】



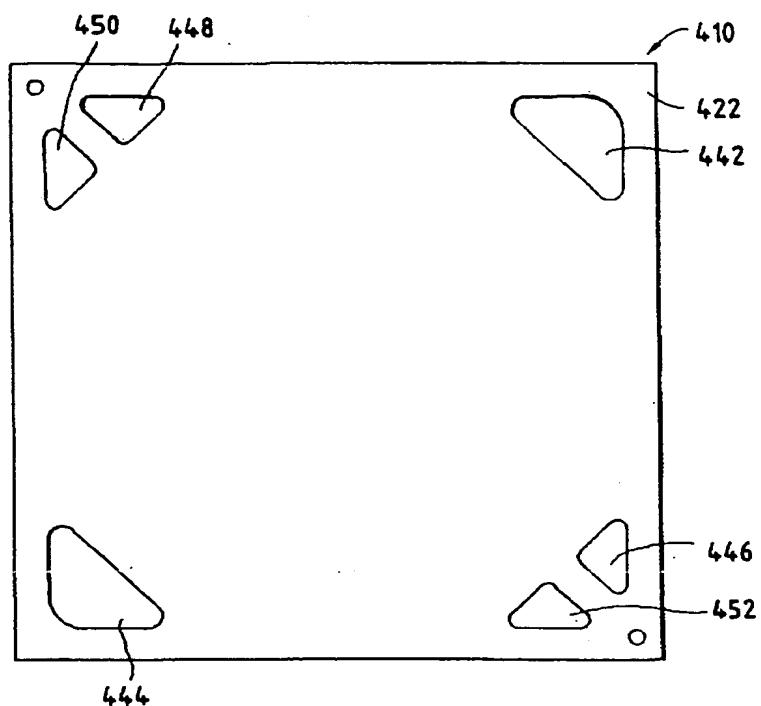
【図4A】

FIG. 4A



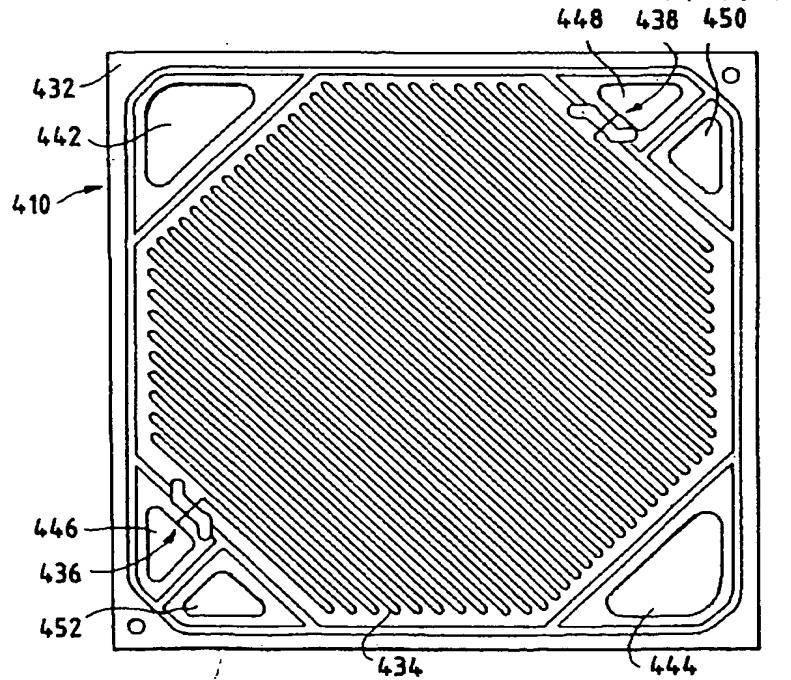
【図5A】

FIG. 5A

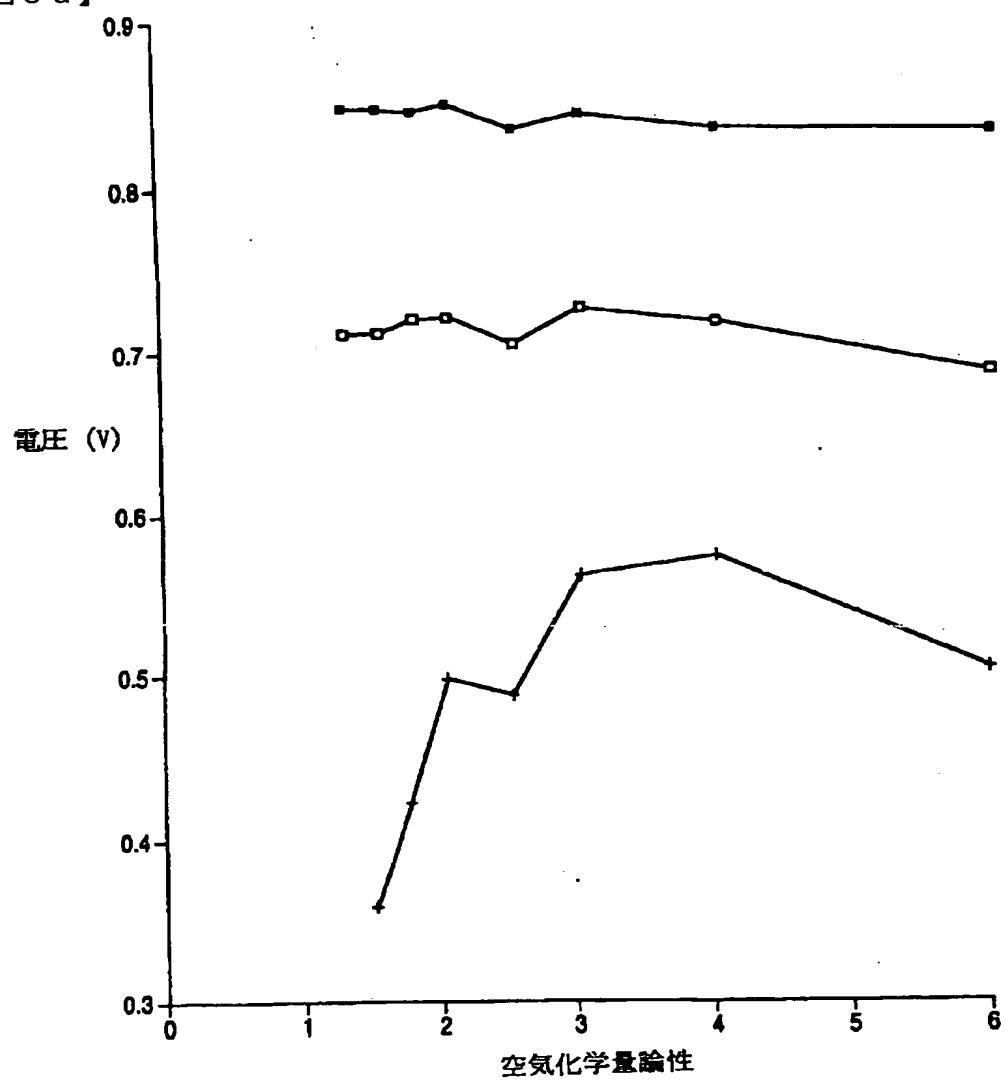


【図5B】

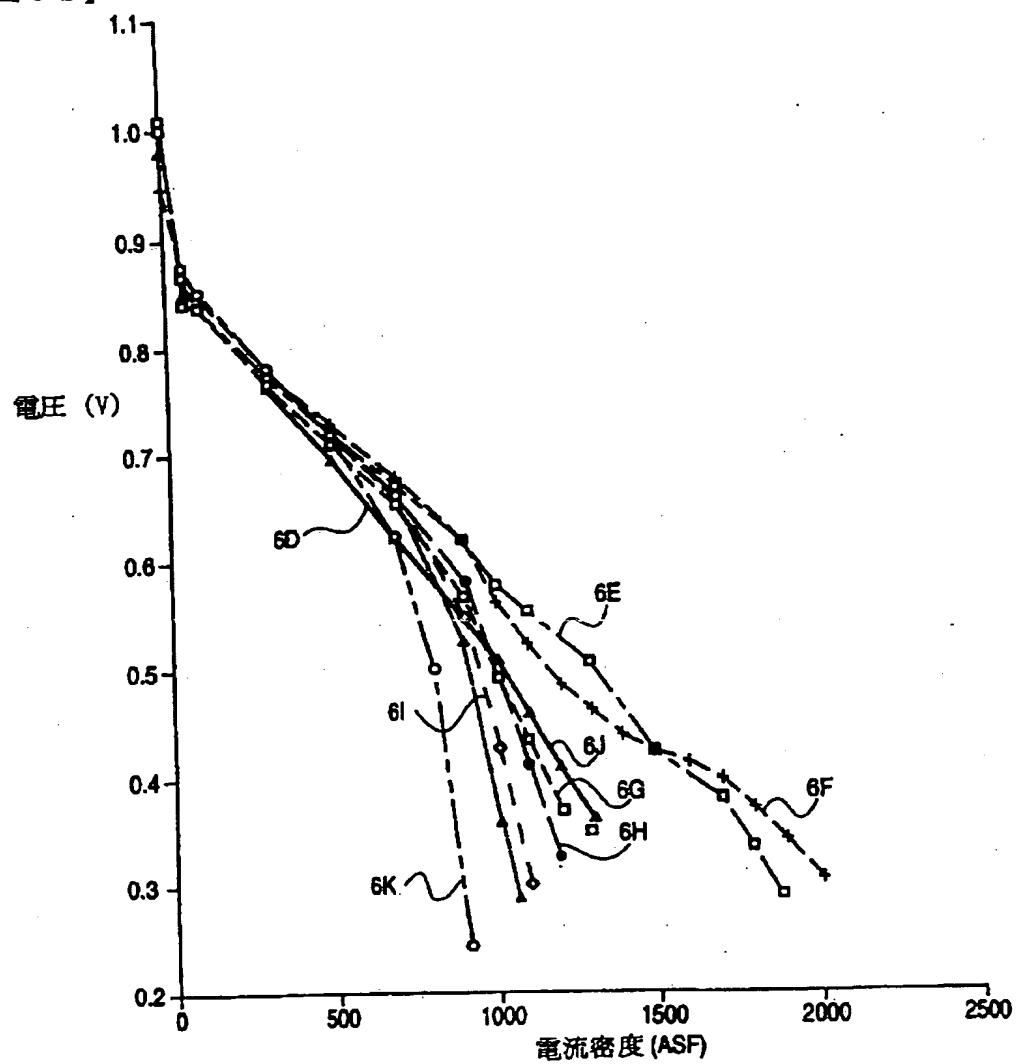
FIG. 5B



【図6a】

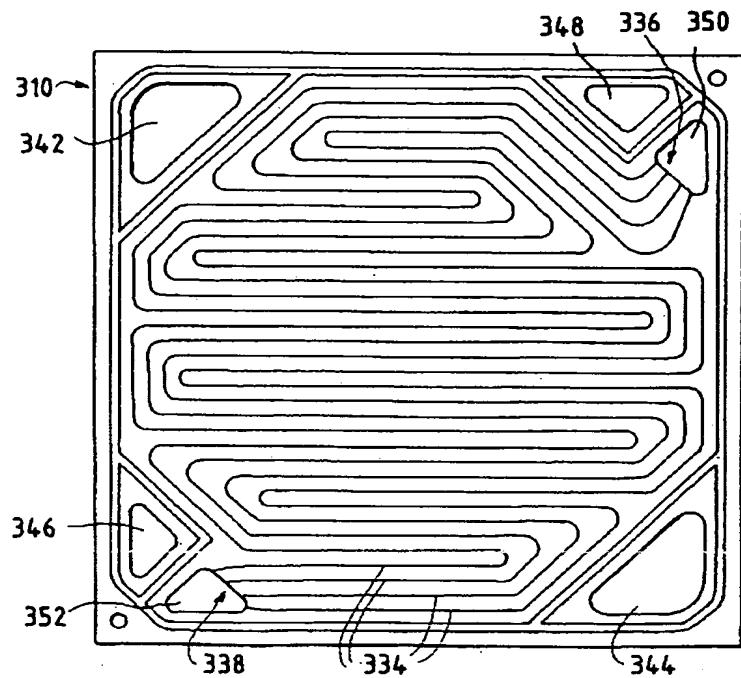


【図6b】

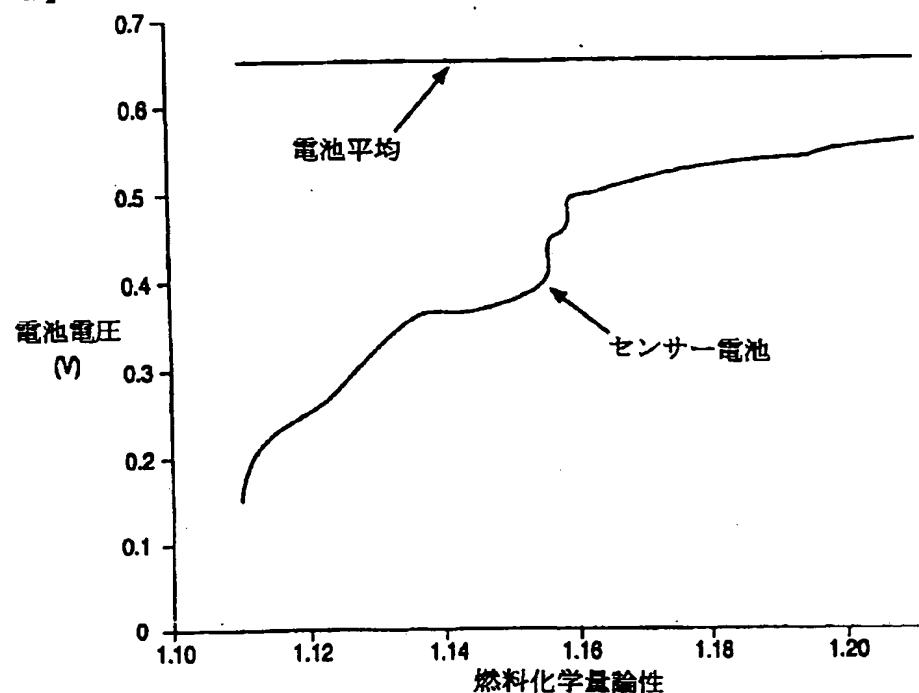


【図4B】

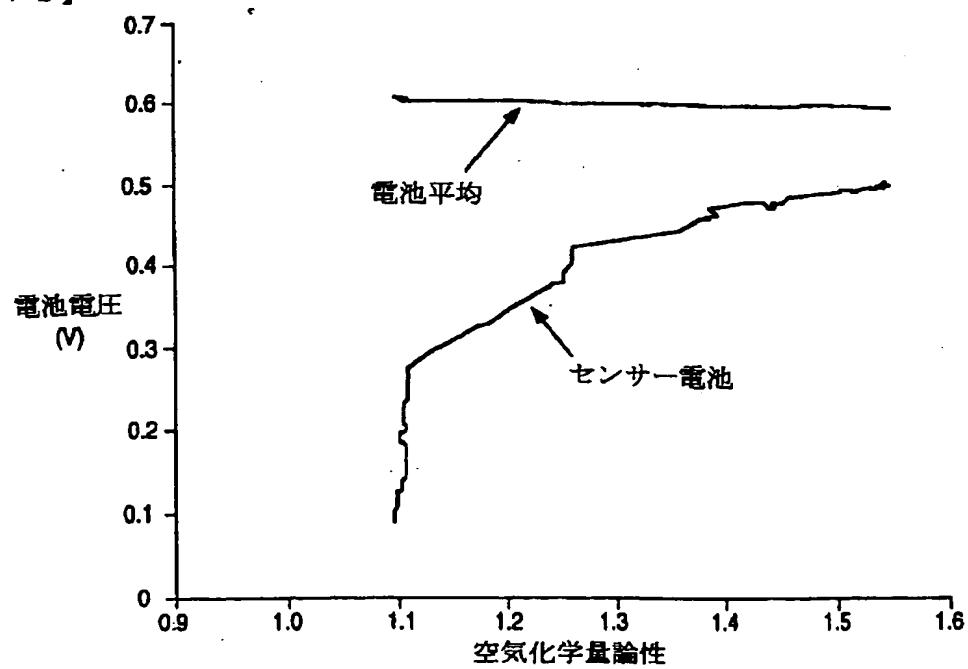
FIG. 4B



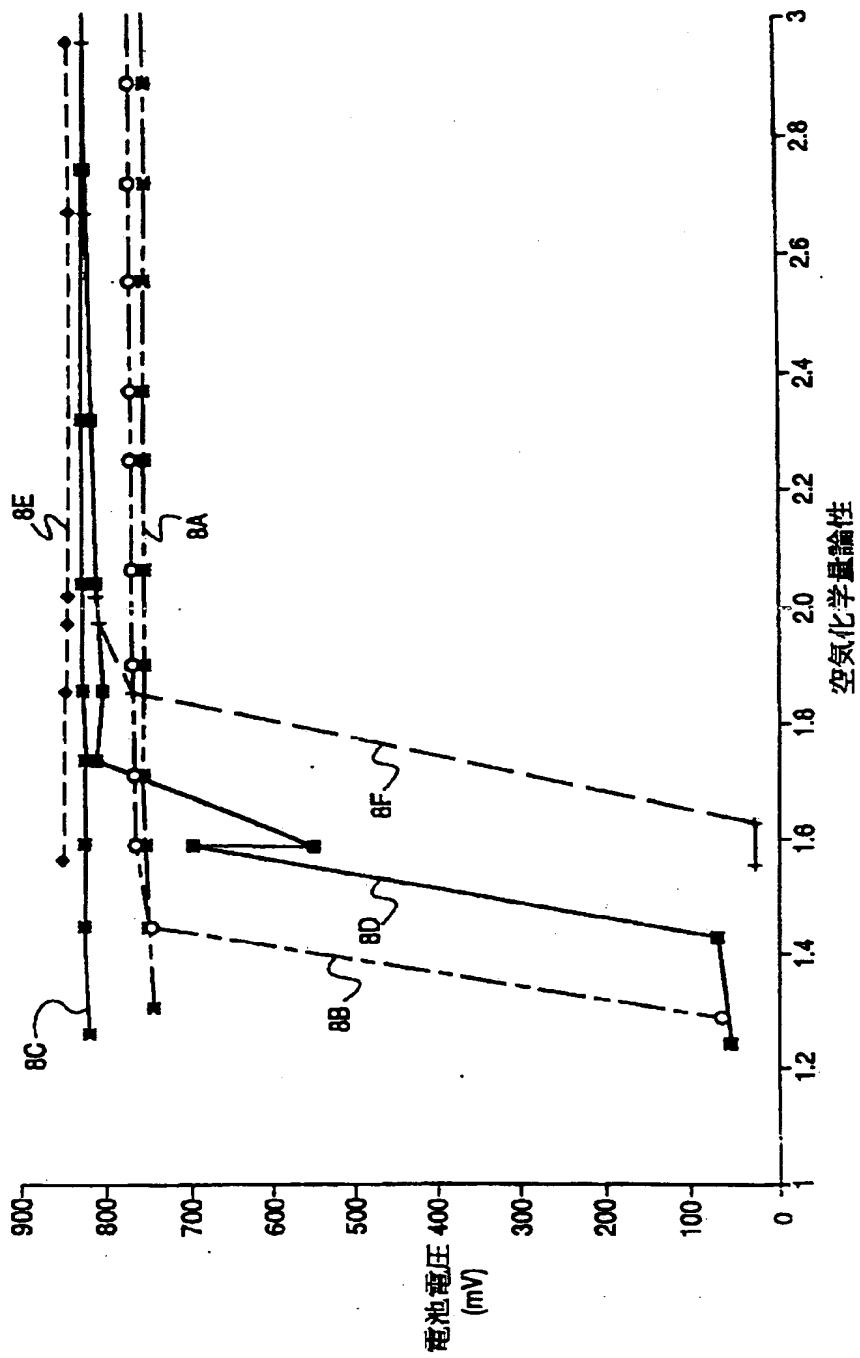
【図7 a】



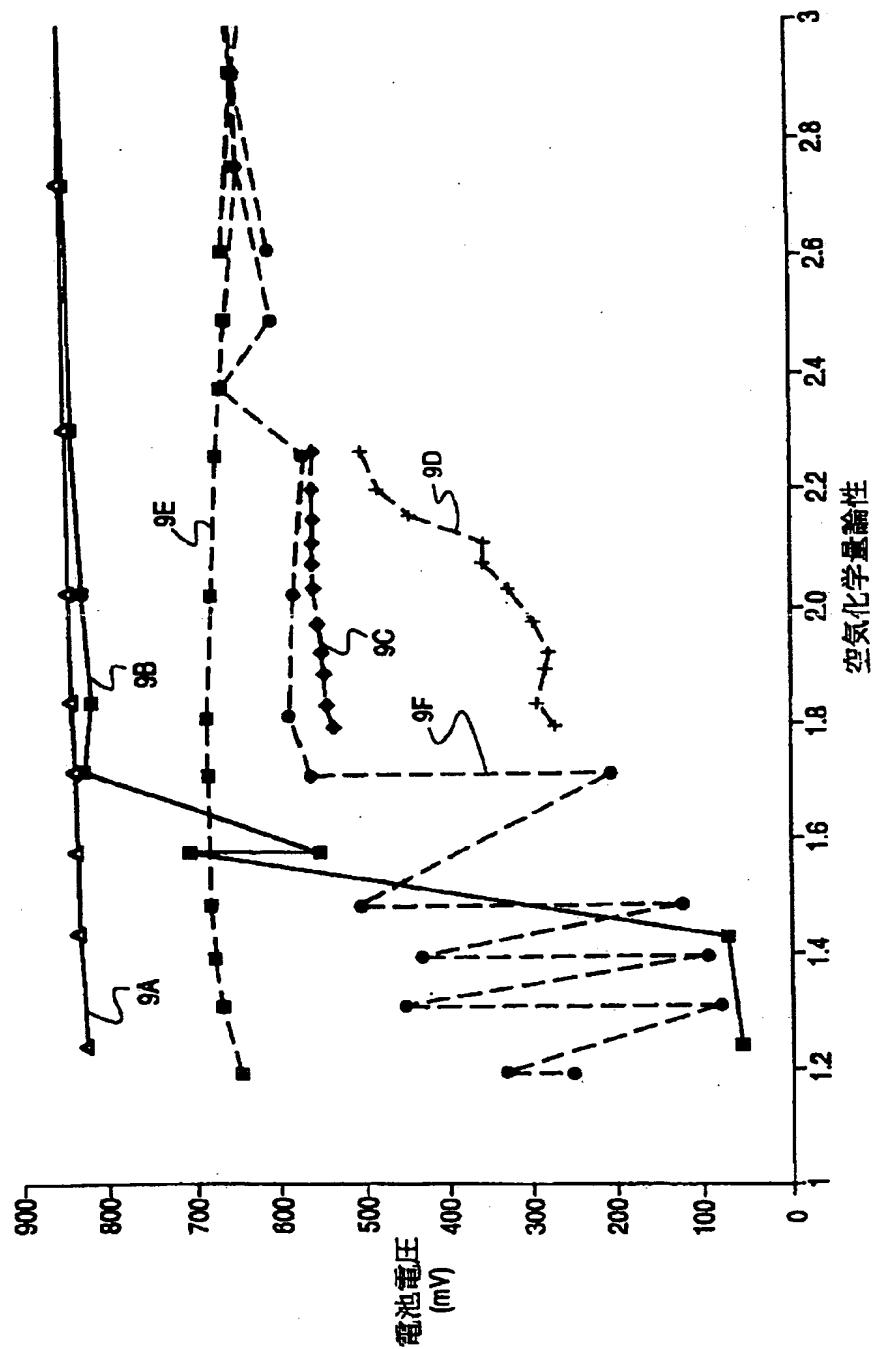
【図7 b】



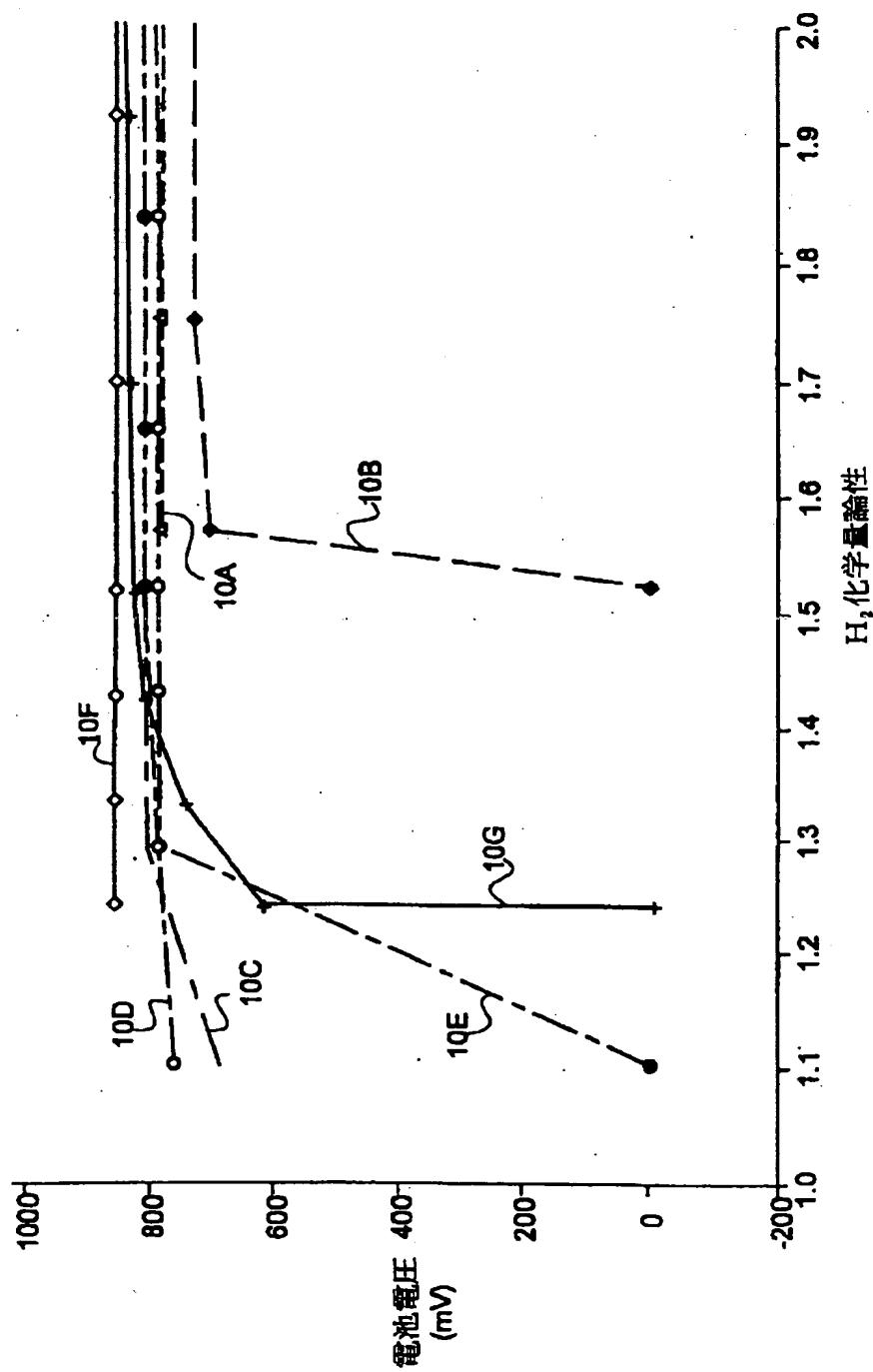
【図8】



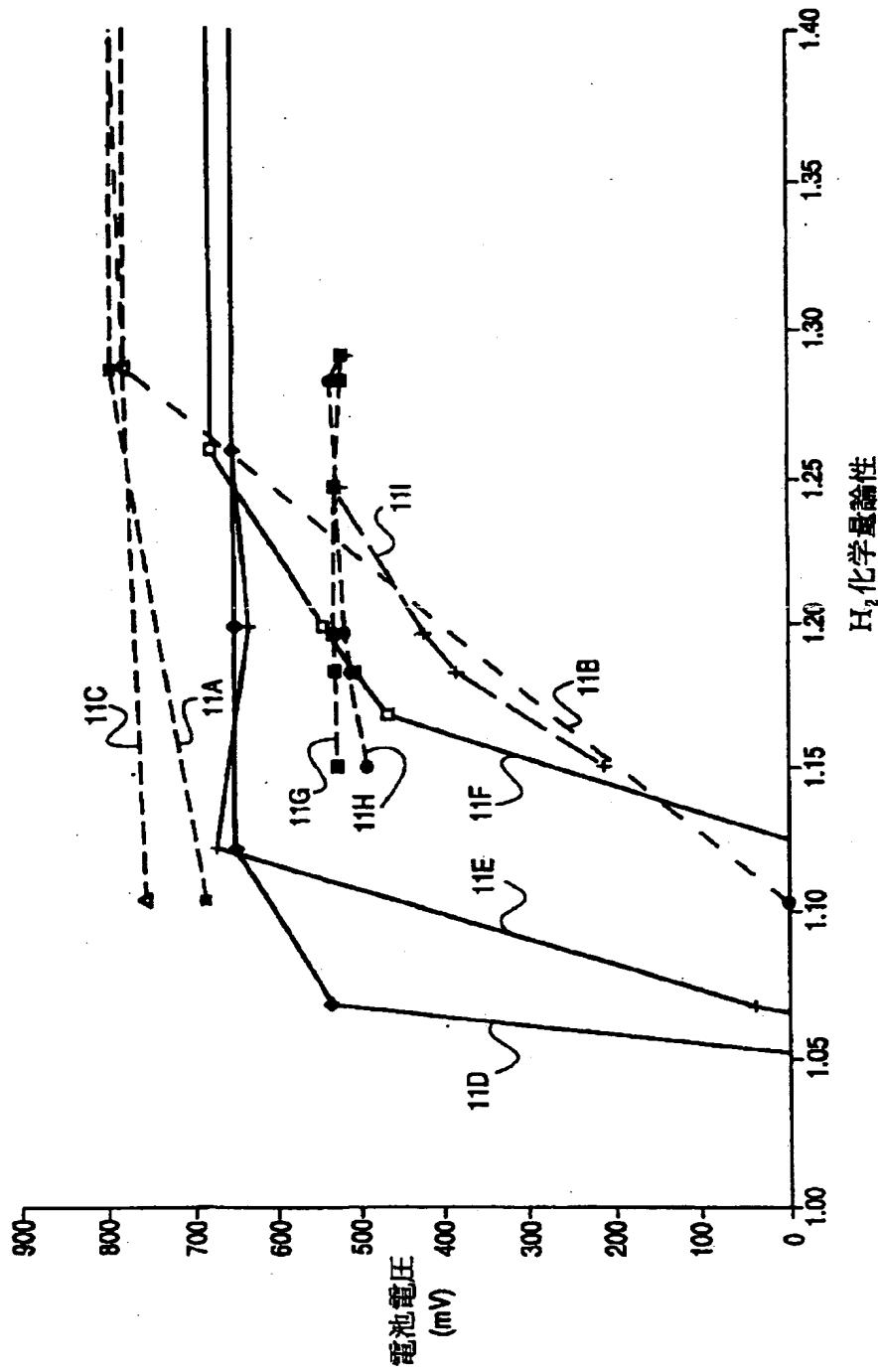
【図9】



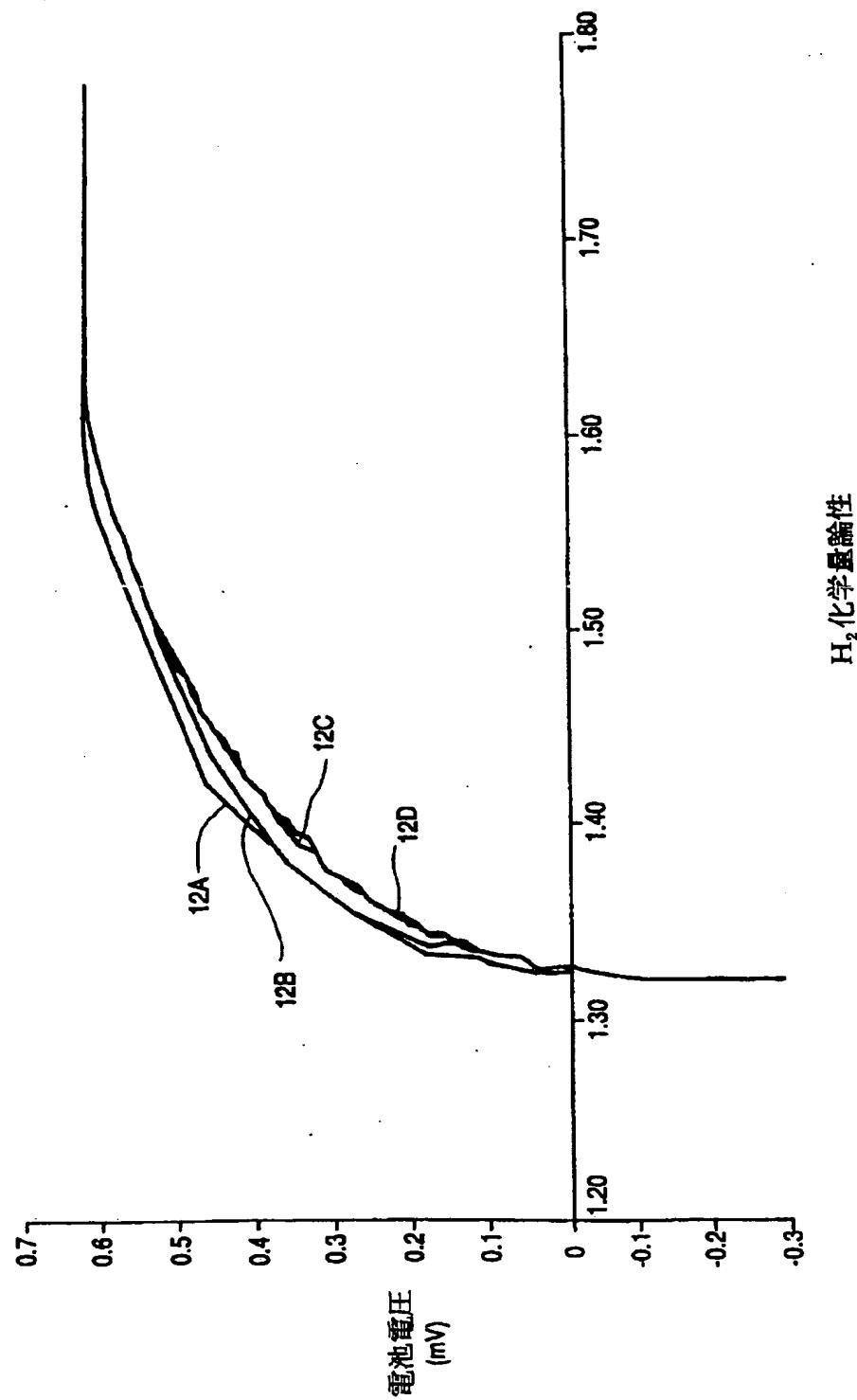
【図10】



【図11】



【図12】



【手続補正書】

【提出日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【手続補正1】

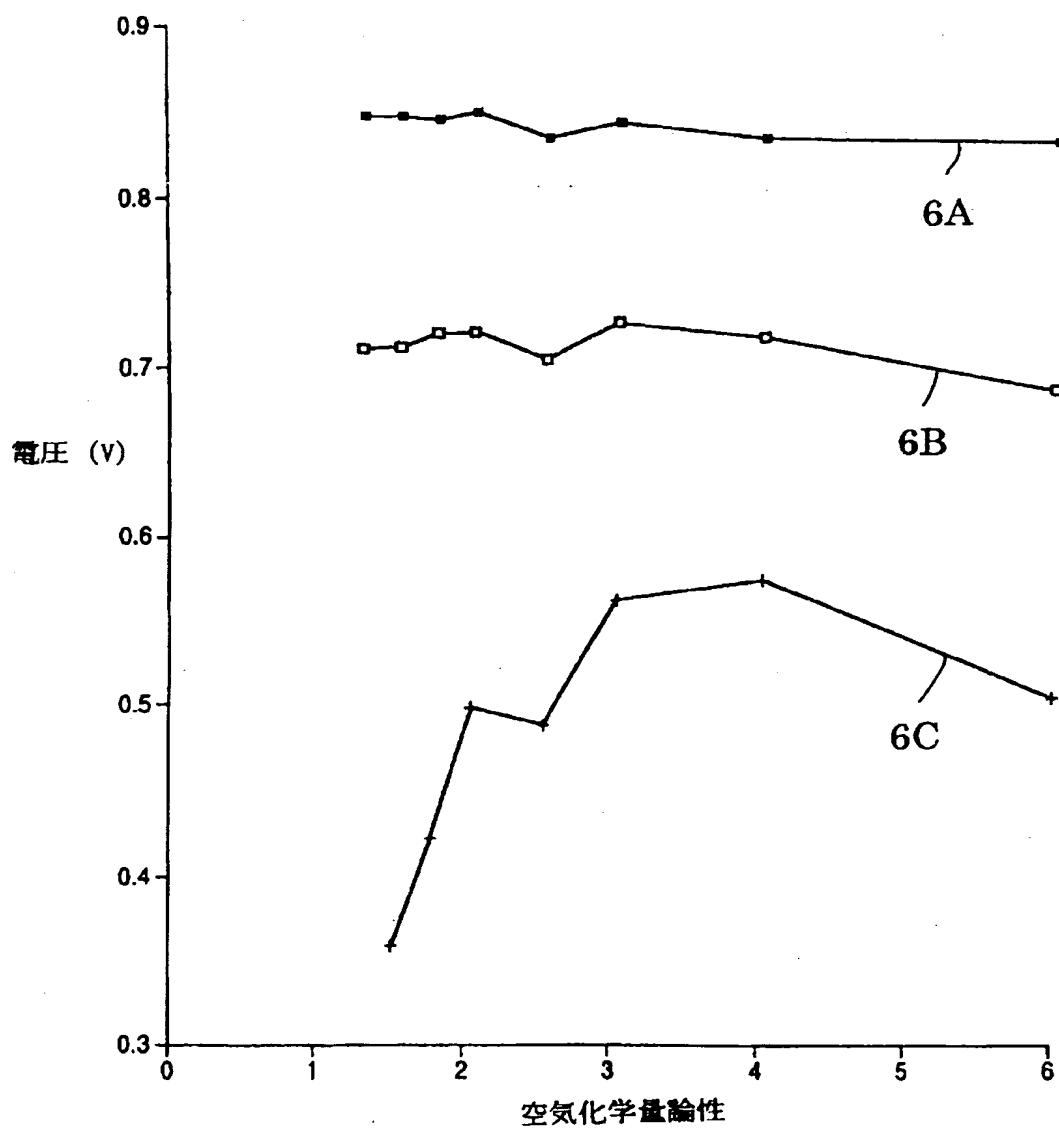
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6a

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6a】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|--|--|--|
| | | International Application No PCT/CA 99/00611 |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 HO1M8/04 G01R31/36 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 HO1M G01R | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P, X | <p>EP 0 862 233 A (GEN MOTORS CORP) 2 September 1998 (1998-09-02)</p> <p>column 2, line 7 - line 51 column 3, line 20 - line 45 column 4, line 11 - line 16 column 6, line 44 - column 7, line 21 column 12, line 25 - line 44 claim 1</p> | 1, 6, 7, 11, 13, 21, 23, 31, 32 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 185 (E-332), 31 July 1985 (1985-07-31)</p> <p>& JP 60 054176 A (FUJI DENKI SOUGOU KENKYUSHO:KK), 28 March 1985 (1985-03-28) abstract</p> | 1, 3, 6, 31, 32, 35, 38 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may (from doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 8 November 1999 | | 15/11/1999 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 3018 Patenten 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 espn Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Gamez, A |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|---|--|
| International Application No PCT/CA 99/00611 | |
|---|--|

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 5 178 124 A (BLAIR JAMES D ET AL) 8 December 1992 (1992-12-08) cited in the application column 2, line 24 - line 42 column 6, line 39 - line 62 --- | 1 |
| A | US 4 904 548 A (TAJIMA HIROYUKI) 27 February 1990 (1990-02-27) column 3, line 46 - line 53 column 10, line 1 - line 13 claim 1 --- | 1 |
| A | EP 0 827 226 A (GEN MOTORS CORP) 4 March 1998 (1998-03-04) column 2, line 17 - line 55 column 9, line 9 - line 16 ---- | 1 |
| 1 | | |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/CA 99/00611

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|--|------------------|
| EP 0862233 | A | 02-09-1998 | US | 5945229 A | | 31-08-1999 |
| JP 60054176 | A | 28-03-1985 | JP | 1602468 C | | 26-03-1991 |
| | | | JP | 2027787 B | | 19-06-1990 |
| US 5170124 | A | 08-12-1992 | CA | 2018639 A | | 08-12-1991 |
| | | | CA | 2064031 A, C | | 08-12-1992 |
| | | | AT | 146904 T | | 15-01-1997 |
| | | | AU | 641025 B | | 09-09-1993 |
| | | | AU | 7978591 A | | 31-12-1992 |
| | | | WO | 9119328 A | | 12-12-1991 |
| | | | DE | 69123822 D | | 06-02-1997 |
| | | | DE | 69123822 T | | 10-07-1997 |
| | | | EP | 0486654 A | | 27-05-1992 |
| | | | JP | 5EC2973 T | | 20-05-1991 |
| US 4904548 | A | 27-02-1990 | JP | 1038968 A | | 09-02-1989 |
| | | | JP | 1038969 A | | 09-02-1989 |
| EP 0827226 | A | 04-03-1998 | US | 5763113 A | | 09-06-1998 |

フロントページの続き

(72)発明者 ナイツ、シャンナ、ディ
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア、
バンクーバー、イースト テンス アベ
ニュー 55、ナンバ-103

(72)発明者 ラウリツエン、マイケル、ブイ
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア、
バーナビイ、ジョージア ストリート
4372

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC10
5H027 AA06 KK21 KK31 KK46 KK51
KK54 KK56